

Université de Montréal

**Modification des propriétés de conduction ionique  
d'électrolytes pérovskites à base de lithium par  
substitution**

par Laurence Groleau

Département de Chimie  
Faculté des Arts et des Sciences

Mémoire présenté  
en vue de l'obtention du grade de Maître ès Sciences (M.Sc.)  
en Chimie

Décembre 2018

© Laurence Groleau, 2018

Université de Montréal

Ce mémoire intitulé :

**Modification des propriétés de conduction ionique  
d'électrolytes pérovskites à base de lithium par  
substitution**

par Laurence Groleau

Département de Chimie  
Faculté des Arts et des Sciences

A été évalué par le jury composé des professeurs suivants :

Mickaël Dollé, directeur de recherche  
Dominic Rochefort, président-rapporteur  
Radu Iftimie, membre du jury

© Laurence Groleau, 2018

## Résumé

Les batteries aux ions lithium représentent actuellement la principale source d'alimentation électrique dans les appareils électroniques portables et sont largement considérées comme une des technologies les plus prometteuses dans l'électrification des transports. Néanmoins, malgré l'optimisation dont elles ont fait l'objet depuis plusieurs décennies, les batteries aux ions lithium présentent toujours certaines limitations, notamment au niveau de la sécurité. En effet, des cas rares d'emballement thermique, d'enflamment et d'explosion ont été rapportés au cours des dernières années, ce qui complexifie inévitablement leur utilisation dans des systèmes de grande taille. Le développement de systèmes aux ions lithium plus sécuritaires est donc nécessaire.

Ces problèmes de sécurité sont souvent associés à l'utilisation d'électrolytes organiques inflammables. Ce mémoire est donc centré sur l'étude des électrolytes céramiques de type pérovskite, qui présentent une sécurité plus accrue. Des précédentes études sur la famille  $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16}\text{Ta}_{3/4}\text{M}_{1/4}\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ ) ont démontré que cette pérovskite présentait des propriétés de conduction intéressantes, mais toujours insuffisantes pour des applications en batteries commerciales. Cependant, il a été prouvé à maintes reprises, et pour plusieurs types de structures différentes, que des substitutions atomiques peuvent grandement moduler la conduction ionique dans les solides cristallins.

Ainsi, à partir de données sur la structure et des mécanismes de conduction ionique dans  $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16}\text{Ta}_{3/4}\text{M}_{1/4}\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ ), nous avons effectué des substitutions réfléchies et en avons évalué l'impact sur la pureté de phase par diffraction des rayons X, la conduction ionique par spectroscopie d'impédance électrochimique et sur la conduction électronique par polarisation électrique. La substitution d'une partie du lithium et du strontium dans la composition de base par du calcium, résultant en  $\text{Li}_{0,344}\text{Sr}_{0,433}\text{Ca}_{0,02}\text{Ta}_{3/4}\text{M}_{1/4}\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ ), a été démontrée efficace pour augmenter considérablement la conductivité ionique totale de ce matériau.

**Mots-clés :** Électrochimie, batterie aux ions lithium, électrolyte solide, pérovskite, DRX, conduction ionique

# Abstract

Lithium-ion batteries represent the main energy storage system in portable electronic devices and are widely considered to be amongst the most promising technologies in transport electrification. While these systems were subject to decades of optimization, lithium-ion batteries still present some limitations, notably regarding safety. In fact, cases of thermal runaway, ignition and explosions, while relatively rare, were reported within recent years, which will indubitably slow their expansion if safer lithium-ion systems fail to be developed.

These security issues are often attributed to the use of flammable organic electrolytes. This thesis is therefore centered on the study perovskite-type ceramic electrolytes, which are considered safer. Previous studies on  $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16}\text{Ta}_{3/4}\text{M}_{1/4}\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ ) family of materials demonstrated that this perovskite showed interesting ionic conductivity properties, while still insufficient for commercial battery applications. However, it has been proven many times, and for several types of structures, that atomic substitutions can greatly modulate ionic conductivity in crystalline solids.

Hence, based upon data on structure and ionic conduction mechanism in  $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16}\text{Ta}_{3/4}\text{M}_{1/4}\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ ), we achieved purposeful substitutions and measured their impact on phase purity via X-ray diffraction, ionic conductivity via electrochemical impedance spectroscopy and electronic conductivity with potentiostatic polarization measurements. Substitution of part of the lithium and strontium in the basic composition by calcium, resulting in  $\text{Li}_{0,344}\text{Sr}_{0,433}\text{Ca}_{0,02}\text{Ta}_{3/4}\text{M}_{1/4}\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ ), was proven efficient to increase considerably ionic conductivity of this material.

**Keywords** : Electrochemistry, lithium-ion batteries, solid electrolytes, perovskite, XRD, ionic conductivity



# Table des matières

Résumé.....	i
Abstract.....	ii
Table des matières.....	iii
Liste des tableaux.....	v
Liste des figures .....	vi
Liste des symboles et abbréviations.....	ix
Remerciements.....	xiv
Chapitre 1 - Introduction.....	1
1.1 – Mise en contexte .....	1
1.2 – Principe général de fonctionnement des batteries.....	2
1.3 – L'évolution de la batterie .....	4
1.4 – Les matériaux d'électrodes pour les batteries Li-ion .....	7
1.4.1 – Électrodes positives .....	7
1.4.2 – Électrodes négatives.....	7
1.5 – Sécurité des batteries lithium-ion.....	9
1.6 – Les électrolytes pour les batteries Li-ion .....	10
1.6.1 – Électrolytes liquides.....	11
1.6.1.1 - Solvants .....	11
1.6.1.2 – Sels de lithium.....	13
1.6.1.3 – Les électrolytes liquides, en résumé .....	14
1.6.2 – Électrolytes solides polymères.....	14
1.6.2.1 – SPE à base de POE .....	15
1.6.2.2 – SPE à conduction mono-ionique ( <i>single ion</i> ) .....	15
1.6.3 – Électrolytes hybrides.....	16
1.6.3.1 – Les électrolytes gel-polymère (GPE).....	16
1.6.3.2 – Les électrolytes à haute concentration de sel.....	17
1.6.3.3 – Les électrolytes hybrides liquide ionique-nanoparticule .....	18
1.6.3.4 – SPE avec remplisseurs inorganiques .....	18

1.6.3.5 – Les électrolytes hybrides polymère-céramique .....	18
1.6.4 – Les électrolytes céramiques .....	19
1.6.4.1 - La conduction ionique dans les solides cristallins.....	20
1.6.4.2 - Les sulfures.....	24
1.6.4.3 – Les oxydes .....	25
1.7 – But du présent mémoire .....	33
Chapitre 2 – Méthodes de synthèse et de caractérisation .....	44
2.1 – Synthèse par voie solide classique.....	44
2.2 – Caractérisations physiques.....	45
2.2.1 – Diffraction des rayons X (DRX).....	45
2.2.2 – Microscopie électronique à balayage et à transmission à haute résolution .....	53
2.2.3 – Analyse dispersive en énergie (EDX).....	55
2.2.4 – Analyse spectroscopique en perte d'énergie (EELS).....	56
2.3 – Caractérisations électrochimiques .....	58
2.3.1 – Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	58
2.3.2 – Polarisation potentiostatique.....	62
Chapitre 3 – Substitutions réfléchies dans $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16}\text{Ta}_{3/4}\text{M}_{1/4}\text{O}_3$ (M=Zr, Hf) .....	66
3.1 – Données structurales .....	66
3.2 – Facteurs influençant la conductivité ionique dans les pérovskites et stratégies de substitution.....	69
3.2.1 – Stratégies de substitution sur le site A .....	70
3.2.2 – Stratégies de substitution sur le site B .....	70
3.3 – Essais de substitution .....	71
Chapitre 4 – La substitution au calcium pour améliorer la conductivité ionique totale de l'électrolyte pérovskite $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16}\text{Ta}_{3/4}\text{M}_{1/4}\text{O}_3$ (M= Zr, Hf).....	83
Conclusion générale et perspectives .....	112

## Liste des tableaux

Tableau I. Description des systèmes cristallins et réseaux de Bravais .....	46
Tableau II. Coordonnées atomiques et déplacements isotropiques assumés pour la pérovskite $Pm-3m$ $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16}\text{Ta}_{3/4}\text{M}_{1/4}\text{O}_3$ (M=Zr, Hf).....	67
Tableau III. : Rayons ioniques des atomes dans $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16}\text{Ta}_{3/4}\text{M}_{1/4}\text{O}_3$ (M=Zr, Hf) .....	69
Tableau IV. Compositions nominales des différents essais de substitution du lithium et du strontium par du calcium et du tantale par du niobium .....	72
Tableau V. Effet du taux de substitution du strontium par le calcium sur le paramètre de maille dans $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16}\text{Ta}_{3/4}\text{Zr}_{1/4}\text{O}_3$ .....	76
Tableau VI. Effet du taux de substitution du lithium et du strontium par le calcium sur le paramètre de maille dans $\text{Li}_x\text{Sr}_y\text{Ta}_{3/4}\text{M}_{1/4}\text{O}_3$ (M=Zr, Hf) .....	78
Tableau VII. Nominal compositions of the different pervoskite-type electrolytes .....	91
Tableau VIII. Lattice parameter and compactness of the pristine LSTH and .....	94
Tableau IX. Li-ion conductivities at 30°C and activation energies for the pristine .....	101

## Liste des figures

Figure 1.	Schématisation des niveaux énergétiques des orbitales HOMO et LUMO de l'électrolyte d'une batterie en fonction des potentiels relatifs des électrodes .....	4
Figure 2.	Diagramme de Ragone de différents systèmes de batteries rechargeables illustrant la désirabilité des systèmes basés sur le lithium .....	6
Figure 3.	Schéma de la première batterie Li-ion, composée d'une électrode positive de $\text{LiCoO}_2$ et d'une électrode négative de graphite .....	8
Figure 4.	Comparaison qualitative de différentes caractéristiques physiques et électrochimiques des électrolytes liquides, hybrides, solides polymères et céramiques, où la hauteur de la barre représente la performance pour le critère associé .....	10
Figure 5.	Illustration de l'ouverture de la fenêtre de conduction, et de la variation du potentiel énergétique de l'ion mobile en fonction de sa position équivalente .....	22
Figure 6.	Représentation de la structure du phosphate LISICON de formule $\text{Li}_3\text{Zn}_{0.5}\text{GeO}_4$ .....	26
Figure 7.	Représentation de la structure du phosphate NASICON de formule générale $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$ ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$ ) .....	27
Figure 8.	Représentation de la structure cristalline (a) d'un grenat et (b) quasi-grenat .....	30
Figure 9.	Représentation de la structure pérovskite cubique $\text{ABO}_3$ , où (a) l'octaèdre $\text{BO}_6$ est représenté en vert et (b) la coordinence 12 du cation A est illustrée .....	32
Figure 10.	Schéma représentant une maille cristalline et les paramètres de maille associés .....	45
Figure 11.	Schématisation des espaces réels et réciproques pour (a) un réseau cubique (b) un réseau hexagonal .....	48
Figure 12.	Schéma de l'intersection des cercles de diffraction et de la sphère d'Ewald pour la diffraction des rayons X par les poudres .....	50
Figure 13.	Schéma d'un microscope optique, électronique à transmission et électronique à balayage.....	54
Figure 14.	Imagerie MEB d'un électrolyte de type LSTH synthétisé.....	55
Figure 15.	a) Image METHR de la région du joint de grain et imagerie EDX à la région du joint de grain b) du strontium c) du calcium d) du tantale e) du hafnium et f) de l'oxygène ...	56

Figure 16.	Spectre de perte d'énergie d'un électrolyte de type LSTH synthétisé pour la bande Li-K .....	57
Figure 17.	Circuit équivalent pour l'analyse des diagrammes de Nyquist.....	59
Figure 18.	Allure typique d'un diagramme de Nyquist pour un électrolyte solide cristallin et assignation des phénomènes détectés .....	60
Figure 19.	Analyseur d'impédance MTZ-35 de Bio-Logic et emplacement de la pastille d'électrolyte analysée.....	62
Figure 20.	Schéma de la maille de $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16}\text{Ta}_{3/4}\text{M}_{1/4}\text{O}_3$ (M= Zr, Hf), considérée analogue à $\text{Li}_{0.18}\text{Sr}_{0.66}\text{Ti}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ , selon l'étude de Brant et al.....	68
Figure 21.	Effet de la substitution du strontium en partie ou en totalité par du calcium dans $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16}\text{Ta}_{3/4}\text{Zr}_{1/4}\text{O}_3$ pour un taux de lithium constant sur la pureté de la phase évaluée par diffraction des rayons X. Les indices de Miller des plans cristallins de la phase principale sont indiqués dans le haut de la figure. Les pics attribuables à la phase secondaire $\text{LiTaO}_3$ sont indiqués par des cercles. ....	73
Figure 22.	Diagrammes de Nyquist obtenus à 30°C pour les compositions b) (□), c) (○) et e) (Δ).....	75
Figure 23.	Effet de la substitution du lithium strontium en partie ou en totalité par du calcium dans $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16}\text{Ta}_{3/4}\text{M}_{1/4}\text{O}_3$ (M = Zr, Hf) sur la pureté de la phase évaluée par diffraction des rayons X. Les indices de Miller des plans cristallins de la phase principale sont indiqués dans le haut de la figure. Les pics attribuables aux phases secondaires $\text{LiTaO}_3$ et $\text{SrTa}_2\text{O}_6$ sont indiqués respectivement par des cercles et des carrés. ....	77
Figure 24.	Diagrammes de Nyquist obtenus à 30°C pour les compositions f) □, g) ○, h) Δ et j) ▼ .....	80
Figure 25.	Diffractogrammes rayons X des échantillons pour une composition nominale de $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{0.433}\text{Ca}_{0.02}\text{Nb}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$ pour une traitement thermique à 1250°C (rouge) et 1200°C (noir).....	81
Figure 26.	Powder X-ray diffractograms of the pristine LSTH and Ca-sub LSTH and LSTZ electrolytes (the peaks attributed to $\text{LiTaO}_3$ are highlighted by circles).....	93
Figure 27.	Scanning Electron Micrograph for LSTH/Ca-sub sample.....	95

Figure 28.	a) HRTEM images of the grain-boundary region and EDX mapping at grain boundary of LSTH/Ca-sub for b) Strontium, c) Calcium, d) Tantalum, e) Hafnium, f) Oxygen.....	96
Figure 29.	a) and b) HRTEM images of the grain-boundary region of LSTH/Ca-sub c) Electron energy loss spectrum in the Li-K peak region for the grain (black) and grain-boundary (red) of LSTH/Ca-sub.....	97
Figure 30.	Normalized Nyquist plots obtained at 30°C for LSTH/pristine (blue cross), LSTH/Ca-sub (green triangle) and LSTZ/Ca-sub (red circle).....	99
Figure 31.	Equivalent circuit for impedance plot analysis.....	99
Figure 32.	Arrhenius plots of the total conductivity obtained for LSTH/pristine (blue cross), LSTH/Ca-sub (green triangle) and LSTZ/Ca-sub (red ball) .....	101
Figure 33.	Potentiostatic polarization of LSTH/Ca-sub at 4V obtained at 30°C .....	104

## Liste des symboles et abbréviations

°C	Degré Celcius
a, b, c	Paramètres de la maille réelle
a*, b*, c*	Paramètre de la maille réciproque
A	Aire de la surface
Å	Angström
A <sub>T</sub>	Facteur préexponentiel
c <sub>i</sub>	Concentration de l'ion
cm	Centimètre
CCD	<i>Charge-coupled device</i>
CPE	Capacitance de double couche
d	Distance inter réticulaire
DMC	Carbonate de diméthyle
DRX	Diffraction des rayons X
E <sub>a</sub>	Énergie d'activation du mouvement de l'ion
EC	Carbonate d'éthylène
EDX	Analyse dispersive en énergie
EIS	Spectroscopie d'impédance électrochimique
F	Constante de Faraday (96 485 C/mol)
f	Fréquence de potentiel
f.é.m.	Force électromotrice
GB	Joint de grain ( <i>grain boundary</i> )
GPE	Électrolyte gel-polymère

hkl	Indices de Miller de plan
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
I	Courant
i	Unité imaginaire
I( $\omega$ ,t)	Courant sinusoïdal
I <sub>0</sub>	Amplitude du courant
k	Constante de Boltzmann ( $1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ )
l	Épaisseur d'une pastille
L	Inductance
LI	Liquide ionique
Li-ion	Lithium-ion
Li-métal	Lithium-métal
LiTFSI	Bis(trifluorométhane sulfonyl)imide de lithium
LiSICON	<i>Lithium superionic conductor</i>
LiTf	Trifluorométhanesulfonate de lithium
LLZO	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$
LLTO	$\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3)-x}\text{TiO}_3$
LSTZ	$\text{Li}_{0,375}\text{Sr}_{0,4375}\text{Ta}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_3$
LSTH	$\text{Li}_{0,375}\text{Sr}_{0,4375}\text{Ta}_{0,75}\text{Hf}_{0,25}\text{O}_3$
LSTZ/Ca-sub.	$\text{Li}_{0,344}\text{Sr}_{0,433}\text{Ca}_{0,02}\text{Ta}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_3$
LSTH/Ca-sub.	$\text{Li}_{0,344}\text{Sr}_{0,433}\text{Ca}_{0,02}\text{Ta}_{0,75}\text{Hf}_{0,25}\text{O}_3$
LUMO	<i>Lowest Occupied Molecular Orbital</i>
LAGP	$\text{LiGe}_{1.8}\text{Al}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$
LATP	$\text{LiTi}_{1.8}\text{Al}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$



LGP	$\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$
LTP	$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$
LZP	$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$
m-	Milli-
METHR	Microscopie électronique à transmission haute résolution
MHz	Mégahertz
mHz	Milihertz
n	Nombre de moles d'électrons échangées durant une réaction d'oxydo-réduction
NaSICON	<i>Sodium superionic conductor</i>
P(STFSILi)	Poly(styrène trifluorométhanesulphonylimide de lithium)
PC	Carbonate de propylène
PEG	Poly(éthylène) glycol
PEGDME	Poly(éthylène glycol) diméthyl éther
POE	Poly-oxyde d'éthylène
q	Charge de l'ion
R	Résistance
$R_b$	Distance la plus courte entre le centre d'une face et un ion périphérique
S	Siemen
SEI	Interface solide-électrolyte
SPE	Électrolyte solide polymère
SPS	<i>Spark Plasma Sintering</i>
T	Température en Kelvin
t	temps

$t_{Li+}$	Nombre de transport du lithium
$U$	Différence de potentiel
$u_i$	Mobilité de l'ion
$V$	Volt
$V(\omega,t)$	Potentiel sinusoïdal
$V_0$	Amplitude du potentiel
$Z(\omega,t)$	Impédance
$Z'$	Partie réelle de l'impédance
$Z''$	Partie imaginaire de l'impédance
$\alpha, \beta, \gamma$	Angles de a, b et c dans la maille élémentaire
$\Delta H_g$	Différence d'énergie intrinsèque
$\Delta H_h$	Enthalpie de saut d'un ion d'un site à l'autre
$\Delta H_m$	Enthalpie de la mobilité de l'ion
$\Delta H_r$	Enthalpie de relaxation de la maille
$\theta$	Demi-angle entre les faisceaux incident et diffracté
$\theta$	Angle de la phase entre le potentiel et le courant
$\lambda$	Longueur d'onde
$\mu$	Potentiel chimique
$\mu_a$	Potentiel chimique de l'électrode négative
$\mu_c$	Potentiel chimique de l'électrode positive
$\sigma_i$	Conductivité ionique
$\pi$	nombre pi
$\chi^2$	Facteur d'évaluation de la convergence du processus itératif
$\omega$	Fréquence angulaire

*«Ring the bells that still can ring, forget your perfect offering, there is a crack in everything,  
that's how the light gets in»*

*- Leonard Cohen*

## Remerciements

Merci à mon directeur de maîtrise, Mickaël Dollé, de m'avoir proposé un stage en 2014 après que 5 autres étudiants eurent refusé avant moi, c'est un honneur d'être ton 6<sup>e</sup> choix. Plus sérieusement, ton dévouement, ta générosité, ton temps, ta patience et tes aptitudes pédagogiques ont réellement fait de mon stage l'expérience qui m'a convaincue que j'étais à ma place en chimie, en électrochimie (comment aurais-je pu le savoir en faisant ma chimie à l'U de M...) et dans le monde des batteries. Deux ans plus tard, j'ai retrouvé chez toi ces qualités, et sans agressivité (quoiqu'on en dise !). Merci de m'avoir aidée à développer mon autonomie et de m'avoir fait confiance. Merci d'avoir été aussi flexible et compréhensif de manière continue. Je suis fière de pouvoir dire que tu as été mon mentor.

Merci à Steeve Rousselot pour tout, tout, tout ! Merci pour tes conseils, pour tous les «Steeve, ça marche pas !» que tu règles en deux secondes et quart, pour ta disponibilité, ton humour et pour les séances de chialage qu'on se permettait entre nous. Vive le SPEX ! Merci à Thomas pour tes conseils, merci à David pour les rires, les *fun facts* sur Valleyfield, les gâteaux à l'érable et les cafés. Merci Soumia pour tout ce que tu m'as enseigné dans le laboratoire. Merci à Nina, ma partenaire de vélo/course préférée ! Merci à Ilivier Krynne (bon, disons Olivier) et à Dorian pour vos *dad jokes*. Merci à Yasmine pour les fous rires et tout le reste, d'ailleurs Mme Coupeau te cherche. Merci Mathieu d'avoir écouté mes monologues sur les *drag queens*. Merci aussi à tous les membres passés et présents du LCES, vous avez tous marqué mon parcours à travers l'humour et les discussions intéressantes.

A special thank you to Prof. Adams from NUS and all his wonderful team, especially Dorsa and Kia Chai, who made my stay in Singapore even more enjoyable.

Merci à mes amis, spécialement à François et Mélissa, qui, comme ils l'ont démontré au fil des années, ne sont rien de moins qu'un frère et une sœur pour moi. Je suis extrêmement chanceuse de vous avoir dans ma vie.

Merci à mes parents, Hélène et Alain, mes supporters no.1 depuis TOUJOURS. Si j'ai réussi ce que j'ai entrepris dans ma vie, ce fut toujours en grande partie grâce à vous. Vous me donnez confiance en moi quand je doute, vous me rappelez toujours mes forces, vous vous êtes sacrifiés pour moi quand j'en ai eu besoin. On est passé à travers tout ensemble, et vous êtes les chefs d'une équipe dont je suis fière de faire partie.

Et à ma grande sœur Marianne. On est rendues. On finit l'école la même année, finalement. Que c'est comme nous. «Merci pour ton soutien» est un euphémisme, après tout ce qu'on a traversé ensemble. Entre m'apprendre à dire «fraise» sans zozoter quand j'avais 4 ans, et me montrer à structurer un article 24 ans plus tard, rien, rien, rien de ce que j'ai pu faire dans ma vie n'a pas été influencé positivement par toi, et je t'en suis extrêmement reconnaissante. Merci à la deuxième moitié de mon monstre à deux têtes, sans Marianne, il n'y a pas de Laurence.

Un remerciement bien particulier à Dr. Nathalie Johnson et à la merveilleuse équipe d'hémo-oncologie de l'Hôpital Général Juif.

# Chapitre 1 - Introduction

## 1.1 – Mise en contexte

Le besoin actuel de s'éloigner des sources d'énergies fossiles non-renouvelables et polluantes se fait urgent, étant donné leur impact sur la pollution locale et l'échauffement climatique global. Non seulement les nations reconsidèrent leur manière de consommer l'énergie, mais nous sommes présentement à un point où les consommateurs eux-mêmes sont sensibilisés à l'impact de leur consommation fossile, et cherchent des alternatives plus durables à leur manière actuelle de consommer de l'énergie.

Ainsi, les regards se tournent vers les énergies dites «vertes» déjà établies, comme les énergies solaire, éolienne, hydraulique et géothermique. Bien que ces sources d'énergie soient abondantes, elles doivent être couplées à un système accumulateur d'énergie sécuritaire, efficace et présentant une grande durée de vie [1].

Le principe des accumulateurs est de stocker l'énergie électrique sous forme chimique au moment où elle est produite, et de la restituer sous forme électrique au moment où le consommateur désire l'utiliser. L'optimisation de ces systèmes par les communautés scientifique et industrielle est nécessaire à l'expansion de leur utilisation, et ils font donc l'objet de nombreuses études et recherches.

Que ce soit pour des applications à grande échelle, pour l'électrification des transports ou pour les technologies portatives telles les ordinateurs ou les téléphones, des batteries sont présentement développées afin de satisfaire spécifiquement aux différentes exigences de performance de chacun de ces domaines [2].

## 1.2 – Principe général de fonctionnement des batteries

Le principe de fonctionnement d'une batterie est relativement simple. Deux électrodes, possédant chacune un potentiel chimique ( $\mu$ ) différent, sont mises en contact par l'entremise d'un circuit électrique externe et physiquement séparées par un conducteur ionique interne, l'électrolyte, qui est de surcroît un isolant électronique.

De par leur nature différente, les électrodes présentent un potentiel chimique différent, qui dépend de leur structure de bande et de la configuration électronique de leurs niveaux d'énergie (et donc ce potentiel chimique évolue en fonction de l'état de charge/décharge du matériau). L'électrode présentant le potentiel chimique le plus élevé est qualifiée d'électrode positive, la seconde électrode étant l'électrode négative, et leurs potentiels chimiques sont respectivement notés  $\mu_c$  et  $\mu_a$ . Au cours de la décharge de la cellule, les électrons quittent l'électrode négative, qui joue le rôle de réducteur, pour voyager jusqu'à l'électrode positive, qui porte donc le rôle d'oxydant. La force électromotrice de la cellule (f.é.m.) est définie selon l'équation 1, où  $n$  représente le nombre de moles d'électrons échangés durant la réaction d'oxydo-réduction et  $F$  représente la constante de Faraday, c'est-à-dire la charge d'une mole d'électrons [3]:

$$f.é.m. = -\frac{(\mu_a - \mu_c)}{nF} \quad (1)$$

La force électromotrice d'une réaction de cellule dans les conditions standards est notée  $E_{rxn}^0$ , et est reliée à la variation de l'énergie libre de Gibbs standard ( $\Delta G^0$ ) par l'équation 2 [4].

$$\Delta G^0 = -nFE_{rxn}^0 \quad (2)$$

Comme pour tout processus chimique, la réaction d'oxydo-réduction de la cellule sera spontanée dans les conditions standards si la variation de l'énergie libre de Gibbs est négative ( $\Delta G^0 < 0$ ); il s'agit alors de la réaction de décharge de la cellule, où les électrons voyagent de l'électrode négative à l'électrode positive. La réaction inverse, c'est-à-dire le passage des électrons de l'électrode positive à l'électrode négative n'est pas spontanée dans les conditions

standards ( $\Delta G^0 > 0$ ), et se produira lors de l'application d'un courant de source externe sur la cellule. Il s'agit alors du processus de charge.

Afin de respecter le principe de neutralité des réactions, le processus de transfert d'électrons d'une électrode à l'autre, à travers le circuit électrique externe, est toujours accompagné d'un transfert de porteurs de charge, à travers l'électrolyte. L'électrolyte est donc un liquide ou un matériau qui permet le mouvement d'ions, tout en étant isolant électronique, afin d'éviter les courts-circuits. L'électrolyte doit alors être stable électrochimiquement au contact des électrodes, c'est-à-dire qu'il ne doit pas être le siège de réactions d'oxydo-réduction dans la fenêtre entre les potentiels de l'électrode positive et de l'électrode négative. La fenêtre énergétique de stabilité de l'électrolyte est définie balisée par son orbitale LUMO (*Lowest Occupied Molecular Orbital*) et son orbitale HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*), tel qu'indiqué sur la figure 1. Le potentiel de l'électrode négative doit se situer sous la LUMO de l'électrolyte, et le potentiel de l'électrode positive doit se situer au-dessus de la HOMO afin d'éviter respectivement la réduction et l'oxydation de l'électrolyte [5].



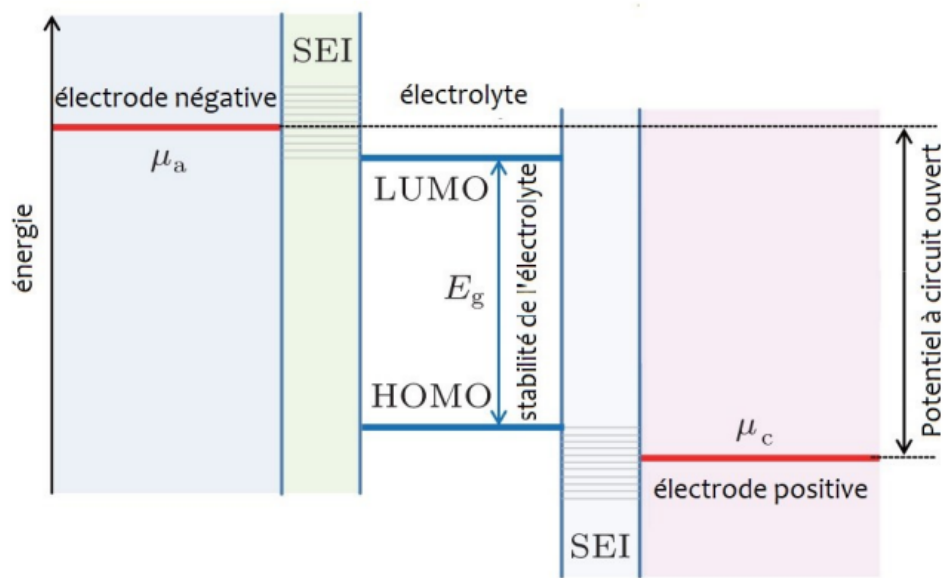


Figure 1. Schématisation des niveaux énergétiques des orbitales HOMO et LUMO de l'électrolyte d'une batterie en fonction des potentiels relatifs des électrodes (tiré de [6], adapté de [7])

Les systèmes où la réaction de charge n'est pas considérée réversible, comme dans les piles, sont dits primaires et les systèmes où la réaction est réversible sont dits secondaires, comme les batteries rechargeables [8]. Dans le contexte de révolution énergétique qui a présentement lieu, les communautés scientifiques et industrielles cherchent à développer et à optimiser les systèmes secondaires, qui, couplés aux sources d'énergie vertes, devront indubitablement prendre la place des énergies fossiles polluantes et non-renouvelables.

### 1.3 – L'évolution de la batterie

L'invention de la batterie est largement attribuée à Luigi Galvani, de l'Université de Bologne, et à Alessandro Volta, de l'Université de Pavie, à la fin du 18<sup>e</sup> siècle en Italie. Galvani avait à l'époque observé qu'une patte de grenouille touchée par des séries de deux différents métaux reliés bougeait par petits mouvements saccadés – posant ainsi l'hypothèse que les animaux produisent de l'électricité [9]. Quant à lui, Volta avait démontré que sa cellule voltaïque, formée par un disque de zinc et un disque d'argent séparés par un bout de tissu trempé dans une solution de sel, produisait de l'électricité [10]. Les théories de Galvani et de

Volta, qui se voulaient à l'époque opposées, sont aujourd'hui associées respectivement à la bio-énergie et à l'accumulation énergétique. Les travaux de Volta ont été un point d'ancrage majeur pour les découvertes subséquentes en électrochimie. Volta avait par ailleurs prédit que la restitution électrique des batteries serait limitée par l'électrolyte et l'interface électrode/électrolyte, ce qui s'avère vrai pour les dispositifs modernes, dont la batterie lithium-ion (Li-ion).

Au 19<sup>e</sup> siècle, Georges-Lionel Leclanché a développé une batterie composée d'une électrode négative sous forme de tige de zinc et d'une électrode positive formée d'un mélange d'oxyde de manganèse et de carbone [11]. Les deux électrodes étaient séparées d'une solution de chlorure d'ammonium. À ce jour, ce type de batterie est exploité commercialement, sous forme de cellules carbone-zinc et alcalines.

La première batterie rechargeable a été inventée en 1859 par Gaston Planté; l'accumulateur plomb-acide était composé de deux plaques de plomb séparées par un tissu saturé par une solution d'acide sulfurique. La batterie rechargeable nickel-cadmium, mise au point par Walsmar Jungner en 1901 [9], a placé les bases pour le développement de la batterie nickel-hydrure métallique, qui, de pair avec l'accumulateur plomb-acide, toujours largement utilisés dans les systèmes de démarrage des automobiles et les outils portatifs.

Les innovations dans le domaine de l'énergie portable, dès la fin de la décennie 1960, ont amené de nouvelles demandes et contraintes vis-à-vis des accumulateurs énergétiques. Les batteries précédemment développées, qui satisfaisaient aux besoins énergétiques jusque-là, n'atteignaient pas les performances haute-énergie et haute-puissance nécessaires aux dispositifs médicaux, militaires et électroniques portatifs qui se développaient rapidement [9]. Ce sont les besoins croissants en capacité spécifique, soit le courant de décharge qu'une batterie peut restituer dans le temps (ampère-heure par gramme) et en densité énergétique, soit la quantité d'énergie stockée par unité de masse (watt-heure par gramme ou par unité de volume) qui ont mené au développement des batteries lithium-ion. Comme l'illustre la figure

2, l'utilisation du lithium augmente donc considérablement la quantité d'énergie emmagasinée par unité de volume ou par unité de masse, et donc, permet le développement de batteries petites, légères, puissantes et sécuritaires, correspondant aux besoins des nouvelles technologies. Pour ce faire, l'électrode positive, l'électrode négative et l'électrolyte ont fait l'objet de nombreuses recherches.

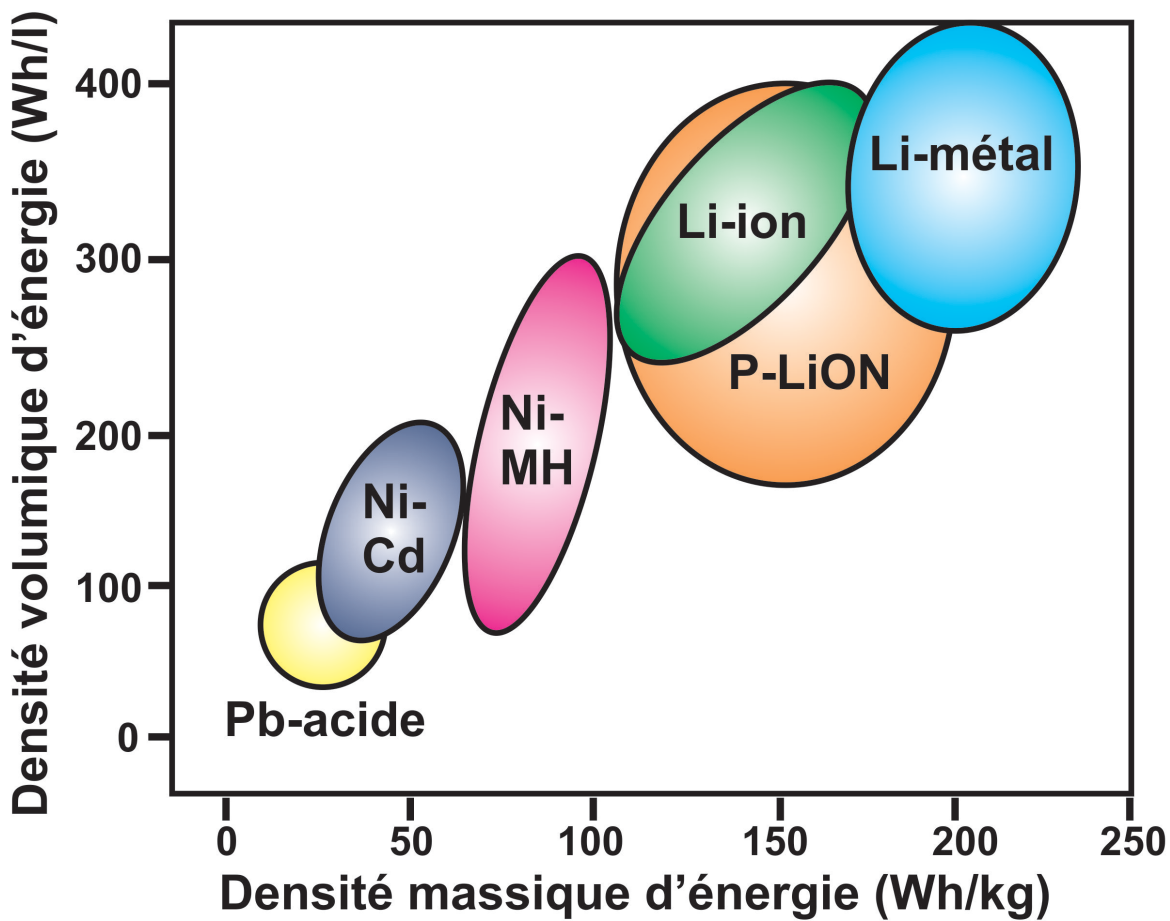


Figure 2. Diagramme de Ragone de différents systèmes de batteries rechargeables illustrant la désirabilité des systèmes basés sur le lithium ([12] adaptée de [13])

## 1.4 – Les matériaux d'électrodes pour les batteries Li-ion

Le choix des matériaux d'électrodes est crucial dans l'optimisation de la batterie Li-ion, puisqu'il dicte entre autre la puissance, la durée de vie et le coût de la batterie.

### 1.4.1 – Électrodes positives

De manière générale, les électrodes positives utilisées dans les batteries Li-ion sont des matériaux d'intercalation, c'est-à-dire des composés capables d'admettre de manière réversible des ions lithium dans son réseau cristallin, ou des matériaux de conversion, c'est-à-dire des composés dont la structure cristalline est modifiée pendant la charge/décharge. Parmi les matériaux d'intercalation, on trouve les chalcogénures de métaux ( $\text{TiS}_3$  et  $\text{NbSe}_3$ ), les oxydes de métaux de transition ( $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ) et les composés polyanioniques, comme les phosphates ( $\text{LiFePO}_4$ ). Les matériaux de conversion comprennent les halogénures de métaux et les chalcogénures de lithium [14].

### 1.4.2 – Électrodes négatives

Parmi les composés d'intercalation commercialement exploités, on trouve le graphite, qui est abondant, conducteur électronique et qui présente un bas potentiel de fonctionnement. Le  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  est aussi un composé d'intercalation, qui présente une variation de volume en cyclage presque nulle, et dont le potentiel d'équilibre de 1.55V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  évite en grande partie la formation de dendrite et la couche de passivation (SEI : Solid Electrolyte Interphase) qui se forme à bas potentiel sur le graphite et le lithium notamment, qui sont deux matériaux dont l'énergie de Fermi est plus élevée que la LUMO des électrolytes courants, et qui peuvent donc réduire ces électrolytes. Les matériaux de conversion comprennent le silicium, le germanium et le  $\text{Li}_2\text{O}$  amorphe [14].

En 1991, la compagnie Sony a combiné le matériau d'électrode positive  $\text{LiCoO}_2$  développé en 1980 par Mizushima, Jones, Wiseman et Goodenough [15] à une électrode

négative de graphite, formant ainsi la première batterie lithium-ion commerciale [16], schématisée à la figure 3. Cette batterie a connu un succès fulgurant dès son entrée sur le marché.

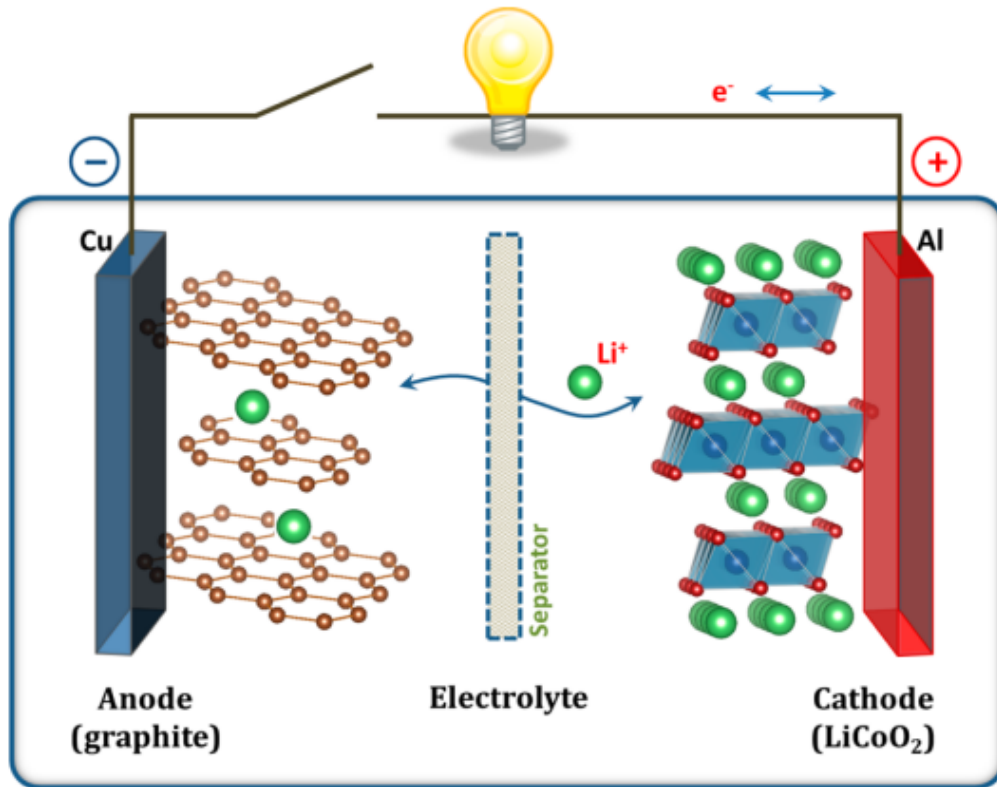


Figure 3. Schéma de la première batterie Li-ion [5], composée d'une électrode positive de  $\text{LiCoO}_2$  et d'une électrode négative de graphite

## **1.5 –Sécurité des batteries lithium-ion**

À ce jour, les batteries Li-ion sont largement utilisées les véhicules électriques et les appareils électroniques portatifs. Par contre, ces dernières années ont démontré les limitations des batteries Li-ion actuelles, particulièrement au niveau de la sécurité. Bien que rares compte tenu du nombre de cellules mondiales, les accidents liés à l'utilisation de ce type de batteries sont de plus en plus fréquents, étant donné l'augmentation du volume d'appareils qui les exploitent. Récemment, en juin 2018, la batterie d'un véhicule Tesla a pris feu sans impact rapporté [17]. En janvier 2013, une batterie Li-ion en feu a retenu au sol un Boeing 787 Dreamliner [18]. En 2016, Samsung a fait un rappel global de ses téléphones Galaxy Note 7, étant donné le nombre important de feux et d'explosions liés à la batterie [19].

Les accidents inhérents à l'utilisation normale ou abusive des batteries sont problématiques dans une optique où l'on cherche à électrifier de plus en plus de véhicules, et à exploiter davantage les sources d'énergie alternatives. Bien que certains accidents soient liés à la mauvaise conception de certaines batteries, il subsiste un problème intrinsèque de sécurité chez ces systèmes. En effet, à l'instar de la première batterie Li-ion commercialisée par Sony, les batteries actuelles contiennent un électrolyte inflammable, un sel ionique dissout dans un solvant organique, auquel sont souvent attribués l'origine et l'amplification des problèmes d'emballement thermique, d'enflammement, d'explosion et de génération de sous-produits toxiques [20].

## 1.6 – Les électrolytes pour les batteries Li-ion

Le choix de l'électrolyte est donc crucial à l'amélioration de la sécurité des batteries Li-ion afin de promouvoir l'expansion de leur utilisation. Ici, les électrolytes seront étudiés selon quatre familles, soient les électrolytes liquides, les électrolytes hybrides, les électrolytes solides polymères et les électrolytes céramiques. Évidemment, comme le résume la figure 4, chaque famille d'électrolytes présente ses forces et faiblesses, et le choix d'un matériau relève donc d'un compromis entre diverses caractéristiques. Typiquement, un électrolyte devrait présenter une conductivité ionique de l'ordre de  $10^{-3}$  S/cm pour être utilisé dans une batterie commerciale.

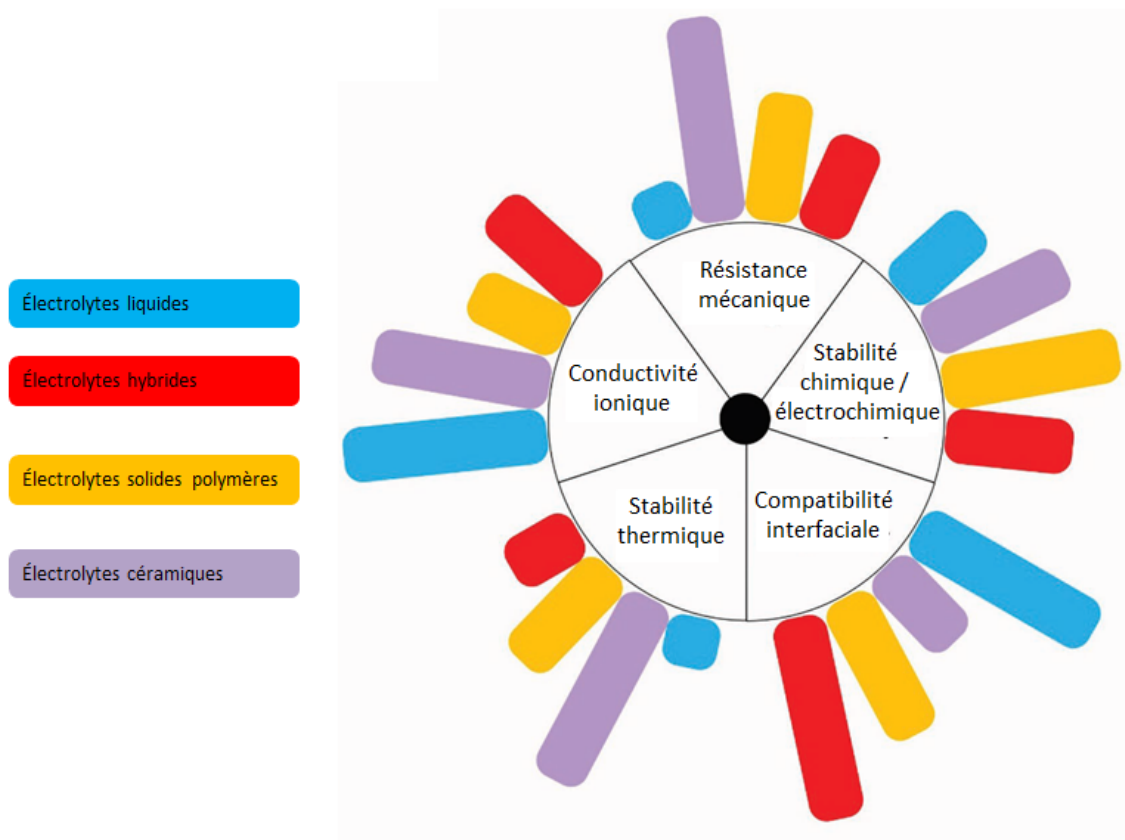


Figure 4. Comparaison qualitative de différentes caractéristiques physiques et électrochimiques des électrolytes liquides, hybrides, solides polymères et céramiques, où la hauteur de la barre représente la performance pour le critère associé (adaptée de [21])

## 1.6.1 – Électrolytes liquides

Comme l'indique la figure 4, les électrolytes liquides présentent les plus hautes conductivités ioniques et une compatibilité interfaciale acceptable avec les matériaux d'électrodes typiques grâce à l'ajout de certains additifs.

### 1.6.1.1 - Solvants

Les électrolytes liquides non-aqueux des batteries Li-ion sont formés de sels de lithium dissous dans des mélanges de deux ou plusieurs solvants organiques de natures chimiques ou physiques différentes. Ainsi, ce mélange pourra atteindre les critères requis pour l'utilisation en batteries, qui sont souvent contradictoires et difficilement atteignables par un seul solvant (basse viscosité et grande constante diélectrique, par exemple) [22].

Dès 1958, un électrolyte de lithium a été formé par la dissolution du perchlorate de lithium,  $\text{LiClO}_4$ , dans du carbonate de propylène (PC) [23]. Néanmoins, la faible performance en cyclage des batteries contenant le PC a été initialement attribuée à la réduction de ce dernier par le lithium qui se dépose lors des charges/décharges [24, 25]. La déposition non-uniforme du lithium lors des cyclages a aussi été observée. Ce phénomène cause des dendrites, qui sont des accumulations de lithium dans une direction normale à la surface de l'électrode. Ces dendrites croissent au cours des cyclages, éventuellement jusqu'à l'électrode positive, causant des courts-circuits. Le PC a aussi été démontré non compatible avec les électrodes de graphitiques, étant donné qu'il s'intercale entre les plans du graphite, désintégrant celui-ci, causant le phénomène nommé «exfoliation» [26].

Étant donné l'inefficacité en charge/décharge du PC, les éthers ont été considérés comme solvants dès les années 1980, étant donné leur basse viscosité, et corollairement, leur conductivité élevée. La formation de dendrites était retardée lors de l'utilisation des éthers par rapport aux électrolytes de PC. Cependant, un cyclage prolongé causait toujours des dendrites et des courts-circuits [27, 28]. De surcroît, les composés étherés sont propices à la



décomposition oxydative à la surface de l'électrode positive, à des potentiels aussi bas que 4.0V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  [29-32].

Contrairement aux éthers, les esters, spécialement les carbonates alkyles cycliques, résistent à l'oxydation à la surface des électrodes positives [32-34]. Ainsi, le carbonate d'éthylène (EC), avec sa viscosité similaire au PC et sa relativement haute constante diélectrique, s'est imposé comme un candidat intéressant. Le carbonate d'éthylène n'avait auparavant jamais été considéré sérieusement, étant donné sa température de fusion élevée d'environ 36°C [22]. Cependant, en 1964, Elliot a démontré que l'addition du EC aux électrolytes en augmentait la conductivité ionique [35]. Des travaux subséquents ont démontré l'efficacité du EC comme co-solvant, étant donné qu'il forme une film protecteur, une interface solide-électrolyte (SEI), à l'électrode négative graphitique, prévenant ainsi une décomposition électrolytique subséquente.

La décennie 1990 a vu naître la première batterie Li-ion commerciale. Les électrolytes devaient donc, dès lors, présenter une fenêtre de stabilité électrochimique correspondant aux potentiels des électrodes commercialisées à l'époque, soit entre le potentiel de l'électrode négative de graphite et celui de l'électrode positive ( $\text{LiMO}_2$ ,  $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ ), c'est-à-dire jusqu'à environ 5 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  [36-38]. En 1994, Tarascon et Guyomard ont combiné le EC avec du carbonate de diméthyle (DMC), un solvant présentant une structure moléculaire linéaire [39]. La résultante était un co-solvant bénéficiant du bas point de fusion et de la basse viscosité du DMC, et de la haute stabilité du EC face à l'électrode négative. À ce jour, les électrolytes organiques sont composés d'un co-solvant incluant du EC combiné à un ou plusieurs carbonates linéaires, tels le carbonate de diéthyle, le carbonate d'éthylméthyle et le carbonate de propylméthyle [22]. Dans ces co-solvants sont dissouts des sels de lithium.

### 1.6.1.2 – Sels de lithium

Afin d'être efficace comme soluté d'électrolyte dans une batterie Li-ion, un sel de lithium doit se dissocier complètement et être mobile dans le solvant ou le co-solvant, être inerte face aux composantes de la batterie, incluant les solvants électrolytiques et les électrodes et finalement, le contre-ion devrait être non-toxique et stable thermiquement.

À cet effet, le perchlorate de lithium présente une haute stabilité dans les solvants organiques, est stable à l'air humide, peu hygroscopique, et forme une SEI d'impédance relativement faible [40, 41]. Néanmoins, il s'agit d'un oxydant fort étant donné la présence de Cl(VII), et il réagit donc violemment avec la plupart des composés organiques lorsqu'exposé à de hautes températures ou courants de charge [42, 43].

L'hexafluoroarsenate de lithium ( $\text{LiAsF}_6$ ) est considéré comme un sel présentant des performances électrochimiques comparables et supérieures au perchlorate de lithium [44]. Néanmoins, le  $\text{LiAsF}_6$  réagit à long-terme avec les solvants, étant donné qu'As(V) est un bon acide de Lewis [45]. Ce sel n'a jamais été considéré comme un sérieux candidat industriel, étant donné la réduction électrochimique possible d'As(V), un arsenate peu toxique, en As(III) et As(0) qui le sont [46, 47].

Le trifluorométhanesulfonate de lithium (LiTf) est un sel de lithium dont l'anion organique est stabilisé par la présence de groupements électroattracteurs, des alkyles perfluorés, et par résonance [22]. Cependant, ces sels présentent une faible constante de dissociation et une faible mobilité dans les solvants organiques [47, 48]. De plus, des réactions entre LiTf et les collecteurs de courant en aluminium ont été rapportées, ce qui diminue considérablement la possibilité d'utiliser le LiTf dans les batteries Li-ion commerciales [49]. Le bis(trifluorométhanesulfonyl)imide de lithium (LiTFSI), développé par Armand et al. [50] pour l'utilisation comme sel électrolytique dans les polymères, a été par la suite utilisé pour les électrolytes liquides [36], et commercialisé par 3M dans la décennie 1990 [47]. Le LiTFSI présente un haut degré de dissociation, mais, étant donné son gros anion, une basse mobilité.

Néanmoins, comme LiTf, LiTFSI réagit avec l'aluminium, ce qui a freiné son utilisation dans les batteries commerciales.

L'hexafluorophosphate de lithium ( $\text{LiPF}_6$ ), proposé vers la fin des années 1960 [51], présentant un compromis équilibré constante de dissociation / mobilité ionique, a finalement remporté la course à la commercialisation et est utilisé dans les batteries Li-ion dans les domaines académique et industriel à ce jour. Cependant, le  $\text{LiPF}_6$  est hautement sensible à l'humidité ambiante, aux solvants et aux températures élevées, générant de l'acide fluorhydrique (HF) lorsqu'il est exposé à l'air ou à l'eau [52].

#### **1.6.1.3 – Les électrolytes liquides, en résumé**

L'électrolyte liquide formé de  $\text{LiPF}_6$  dans un co-solvant EC-DMC est largement utilisé dans les batteries Li-ion actuelles, étant donné sa haute conductivité. Cet électrolyte est cependant inflammable et toxique. Si l'électrification des transports à grande échelle doit être atteinte, elle doit être faite à l'aide de batteries qui ne prendront pas feu et qui ne rejeteront pas de gaz toxiques en cas d'accident de la route, par exemple. C'est ainsi que des chercheurs axent leur travail, depuis plusieurs années, sur le développement d'électrolytes alternatifs, qui présenteraient une sécurité plus accrue.

#### **1.6.2 – Électrolytes solides polymères**

Les premières études sur les électrolytes solides polymères (SPE) remontent à la décennie 1970; Wright et al. avaient combiné du poly-oxyde d'éthylène (POE) avec des sels de lithium, formant ainsi un conducteur ionique [53]. Les SPE sont utilisés comme électrolytes et séparateurs dans les batteries Li-ion et lithium-métal (Li-métal) étant donné leur stabilité électrochimique. Le principal problème avec cette famille de matériaux est en fait leur conduction ionique faible (autour de  $10^{-6}$  S/cm) et il est souvent nécessaire de travailler à température élevée ( $> 60^\circ\text{C}$ ) afin d'obtenir des valeurs de conductivité suffisamment élevées.

### 1.6.2.1 – SPE à base de POE

La structure du poly-oxyde d'éthylène POE  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$  est apte à se complexer avec différents sels de lithium. Cependant, le POE présente une basse conductivité ionique de l'ordre de  $10^{-5}$  S/cm, une haute résistance interfaciale et une instabilité chimique [21]. Ainsi, des efforts ont été déployés afin de réticuler le POE, formant un réseau rigide-flexible présentant une haute conductivité ionique de  $2.2 \times 10^{-4}$  S/cm [54]. Archer et al. ont démontré que l'ajout de poly(éthylène glycol) (PEG), un plastifiant, à un réseau réticulé PE/PEO en augmentait la résistance mécanique tout en maintenant la conductivité ionique de la SPE de l'ordre  $10^{-4}$  S/cm [55].

### 1.6.2.2 – SPE à conduction mono-ionique (*single ion*)

C'est en 1984 qu'a été annoncé le concept de SPE à conduction mono-ionique, c'est-à-dire une SPE où les charges anioniques sont délocalisées sur la chaîne de polymère, et où les cations sont retenus par force électrostatique, sautant d'un bloc à l'autre lors de la conduction. L'avantage de ce type de SPE est qu'il ne présente pas de gradient de concentration étant donné que les anions sont immobiles et qu'ainsi la distribution des cations dans la SPE est constante pour respecter le principe de neutralité de la charge, et que son nombre de transport du lithium ( $t_{\text{Li}^+}$ ) est près de 1 [56].

Ainsi, un copolymère tri-bloc BAB composé de poly(styrène trifluorométhanesulfonylimide de lithium (P(STFSILi)) (B) accroché sur une chaîne de POE a été synthétisé [57]. Un nombre de transport du  $\text{Li}^+$  de 0.85 a été rapporté, ce qui est près de la valeur attendue de l'unité. Ce copolymère présente une bonne résistance mécanique et une fenêtre de stabilité électrochimique large, jusqu'à 5V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Cependant, une conductivité ionique faible de  $1.3 \times 10^{-5}$  S/cm a été rapportée pour ce tri-bloc.

Par la suite, plusieurs autres SPE à conduction mono-ionique ont été développés, présentant aussi des nombres de transport élevés, mais le problème de la faible conductivité ionique subsiste toujours. Pour y remédier, des nanoparticules d'alumine ont été greffées sur un copolymère POE/PEGDME (PEGDME : poly(éthylène glycol) diméthyl éther), résultant ainsi en une conductivité mono-ionique de  $4 \times 10^{-4}$  S/cm à 70°C [58]. Le développement d'électrolytes hybrides semble donc une voie prometteuse, bien que les électrolytes à base de polymères ne pallient toujours pas au problème d'inflammabilité qui est reprochable aux électrolytes liquides.

### **1.6.3 – Électrolytes hybrides**

Le développement d'électrolytes hybrides ou composites tire sa forme motrice dans l'éventuelle combinaison des avantages liés aux polymères et aux céramiques avec les hautes conductivités ioniques liées aux électrolytes liquides. Les électrolytes hybrides présentent généralement une bonne compatibilité interfaciale, mais leur conductivité ionique demeure relativement basse pour une utilisation à température ambiante.

#### **1.6.3.1 – Les électrolytes gel-polymère (GPE)**

En 1975, Feuillade et Perche ont proposé le premier GPE, en incorporant du carbonate de propylène (PC), un plastifiant, dans une matrice co-polymère/sel [59]. Les GPE présentent une haute conductivité de l'ordre du mS/cm à température ambiante, étant donné que le transport du lithium se fait dans la partie liquide du gel [60].

L'utilisation d'un plastifiant vise à augmenter le degré d'amorphisation du polymère et la dissociation du sel électrolytique. Typiquement, les plastifiants sont des composés organiques à faible masse molaire (ex. polyéthylène glycol), des solvants organiques (ex. EC, DEC, PC, DMC) et des liquides ioniques (LI) [61]. Les GPE à base de liquides ioniques, bien que moins conductrices que les GPE à base de solvants organiques ( $10^{-4}$  S/cm pour LI-GPE)

sont avantageuses au point de vue de la sécurité étant donné que les LI présentent de hautes stabilités chimique et électrochimique, sont ininflammables et peu volatiles.

Le sel électrolytique utilisé dans les GPE devrait idéalement être stable à l'air ambiant, non-corrosif et présenter une bonne dissociation dans la matrice. Le  $\text{LiPF}_6$  est communément utilisé dans les batteries à électrolyte liquide, mais sa décomposition à l'air humide peut causer des pertes dans la performance des batteries à GPE [62]. Le LiTFSI est stable thermiquement et au contact de l'humidité, mais, tel que mentionné précédemment, cause la corrosion des composantes en aluminium de la batterie. Le trifluorométhanesulfonate de lithium ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ) et le bis(fluorosulfonyl)imide de lithium ( $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ ) et des sels de borates ont aussi été développés, ces derniers visant à augmenter le nombre de transport du lithium étant donné qu'ils sont des sels à conduction mono-ionique [63].

#### **1.6.3.2 – Les électrolytes à haute concentration de sel**

Les électrolytes à haute concentration de sel sont obtenus en mélangeant des grandes quantités de sel hautement solubles dans des solvants. Ainsi, le mélange de sels peu solvatés crée un grand nombre de complexes cation-solvant, augmentant le nombre de transport du lithium ainsi que la viscosité par rapport à l'analogue liquide. La conductivité ionique des électrolytes à haute concentration approche le mS/cm, parce que, malgré le fait qu'ils présentent une viscosité similaire à celle d'un gel, les cations de lithium, moins solvatés, présentent un rayon ionique plus faible qu'en solution, et sont, de ce fait, plus mobiles [64].

La formule d'électrolyte eau-dans-sel (water-in-salt) a permis d'étendre la fenêtre de potentiel possible des batteries Li-ion aqueuses. En effet, en employant un électrolyte aqueux de 21 M LiTFSI, 7 M sulfolate de lithium trifluorométhane et avec un additif à base d'éther, Suo et al. ont développé une batterie aqueuse utilisant une électrode négative de graphite ou de lithium métal et une électrode positive de  $\text{LiVPO}_4\text{F}$  ou de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  [65].

### **1.6.3.3 – Les électrolytes hybrides liquide ionique-nanoparticule**

Les liquides ioniques présentent une faible pression de vapeur, une grande stabilité thermique et électrochimique en plus d'être ininflammables. Ils sont cependant un nombre de transport du lithium bas, une faible résistance mécanique et sont relativement coûteux. Afin de remédier à ces problèmes, Archer et al. ont rapporté en 2010 un électrolyte où des molécules de 1-undécyltriméthoxysilane-3-butyl imidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl) imide étaient attachées à des nanoparticules de  $\text{ZrO}_2$  [66]. De manière générale, la conductivité ionique et le module d'élasticité, soit la résistance mécanique à la déformation élastique, de cette classe d'électrolytes sont ajustables en fonction de la densité de greffage. Des conductivités de l'ordre de 1 à 10 mS/cm, des fenêtres de stabilités larges et une bonne résistance mécanique ont été rapportées pour cette famille d'électrolytes [67].

### **1.6.3.4 – SPE avec remplisseurs inorganiques**

La mobilité des chaînes polymériques des SPE peut être augmentée par l'ajout de particules inorganiques non-conductrices de lithium. En effet, ces particules servent d'acides de Lewis en interagissant avec l'anion des sels de lithium, en favorisant ainsi la dissociation [68]. La conductivité ionique des SPE passe de  $10^{-7}$  à  $10^{-5}$  S/cm lorsque des remplisseurs inorganiques y sont insérés. Un SPE composé de polyacrylonitrile, de nanoparticules et nanofils de  $\text{ZrO}_2$  dopé au  $\text{Y}_2\text{O}_3$  et d'un sel de lithium ( $\text{LiClO}_4$ ) a présenté une relativement haute conductivité ionique ( $1.07 \times 10^{-5}$  S/cm) attribuée aux chemins de conduction formés par les nanofils [69].

### **1.6.3.5 – Les électrolytes hybrides polymère-céramique**

Étant donné que les remplisseurs inorganiques non-conducteurs de lithium peuvent créer des chemins de conduction dans les polymères, l'incorporation de particules conductrices de lithium, des électrolytes céramiques, en lieu de ces remplisseurs a été étudiée.

Une des approches de mise en forme est de mettre en sandwich entre deux couches de SPE une couche d'électrolyte céramique [70]. De cette façon, le contact électrode/électrolyte est amélioré en comparaison avec la céramique seule, le transport anionique est bloqué par la céramique et la décomposition anodique du polymère est ralentie.

Il a aussi été démontré que des chemins de conduction ionique peuvent être créés par l'introduction de nanoparticules de céramiques conductrices dans des matrices polymère [71]. La conductivité ionique de ces composites augmente avec la quantité d'électrolyte céramique qui y est insérée. Outre les nanoparticules, des nanofibres et des nanofils de céramiques conductrices peuvent être employés. Ces structures apportent des chemins de conduction continus, diminuant ainsi la distance à parcourir pour les ions lithium [72]. Yang et al. [73] ont avancé que la dispersion isotrope des fibres n'était pas optimale pour la conductivité ionique; ils ont donc développé un électrolyte où les fibres de céramique étaient alignées dans la direction normale à la surface des électrodes, créant un électrolyte flexible avec des chemins de conduction courts et directs. La SPE développée de cette manière présentait une relativement haute conductivité ionique de  $1.0 \times 10^{-4}$  S/cm à température ambiante, soit 3.6 fois supérieure à l'analogue isotrope.

#### **1.6.4 – Les électrolytes céramiques**

Comme l'indique la figure 4, les électrolytes céramiques dominent au niveau de la stabilité thermique, un critère clé pour le développement de batteries sécuritaires. Comme mentionné précédemment, la compatibilité interfaciale peut être modulée en ajoutant de minces couches de SPE de part et d'autre de la céramique. Le défi des électrolytes céramiques est principalement relié au développement d'un matériau stable à l'air ambiant et à l'humidité, présentant une large fenêtre de stabilité électrochimique et une conductivité ionique approchant le mS/cm.



Le phénomène de conduction ionique dans les solides cristallins est relativement rare. En effet, il est logique de considérer, en première approximation, que les porteurs de charge seront plus mobiles dans les liquides que dans les solides. Par contre, l'expansion de la technologie Li-ion à des systèmes à grande échelle requiert une sécurité plus accrue, que les électrolytes solides cristallins pourraient être en mesure de fournir.

#### **1.6.4.1 - La conduction ionique dans les solides cristallins**

De manière générale, la conduction ionique dans les électrolytes solides cristallins s'effectue par mécanisme de saut du porteur de charge, les ions  $\text{Li}^+$  pour les batteries Li-ion. Les ions lithium quittent donc le site qu'ils occupent pour sauter au site suivant, qui doit donc être énergétiquement équivalent ou quasi-équivalent. Ce mécanisme implique donc que certains sites soient libres, si la maille n'admet pas d'occupation double des sites occupés par le lithium. Ces sites libres sont appelés «lacunes». Autrement, il est possible occasionnellement que les ions sautent dans des sites interstitiels, c'est-à-dire des sites qui idéalement sont libres (formation de défauts de Frenkel). Parfois, un mécanisme de migration coopérative est observé quand au moins deux types de sites différents sont impliqués dans la migration; le porteur de charge situé sur le site équivalent 1 ne pourra bouger vers un site équivalent 2 que lorsqu'un porteur de charge sur un site équivalent 2 en sa proximité se déplacera vers un autre site équivalent 2 [74].

Dans les solides cristallins, la percolation de sites où la mobilité ionique est possible crée des chemins de conduction. Ces chemins de conduction peuvent être unidirectionnels (1D), plans (2D) ou tridimensionnels, isotropes ou non. Les sites accueillant les porteurs de charge doivent donc comprendre une certaine proportion de lacunes. Donc, les ions mobiles sautent de site en site, passant d'une maille cristalline à l'autre à travers des «fenêtres» formées des ions immobiles de la phase. Ces fenêtres sont aussi appelées «*bottlenecks*». Les sauts des porteurs de charge sont supposés aléatoires.

L'équation (3) montre, en première approximation, que les facteurs influençant la conductivité ionique ( $\sigma_i$ ) sont la concentration d'ions mobiles ( $c_i$ ), la charge des ions ( $q$ ) et la mobilité des ions ( $u_i$ ).

$$\sigma_i = c_i q u_i \quad (3)$$

Il est cependant difficile d'estimer  $c_i$  et  $u_i$  indépendamment, étant donné que la mobilité varie avec la quantité de lacunes dans la phase.

Le principal facteur contrôlant la mobilité ionique est l'enthalpie de mobilité ( $\Delta H_m$ ). Il s'agit de l'énergie (souvent thermique) requise pour permettre le saut ionique d'un site à l'autre. Pour qu'un ion puisse passer à travers une fenêtre de conduction, la distance la plus courte entre le centre de la face et un ion périphérique ( $R_b$ , illustrée à la figure 5) doit être suffisamment grande. Si la somme du rayon ionique de l'ion mobile et du plus gros ion périphérique est plus grande que  $R_b$ , de l'énergie thermique devra être apportée afin de dilater la fenêtre.

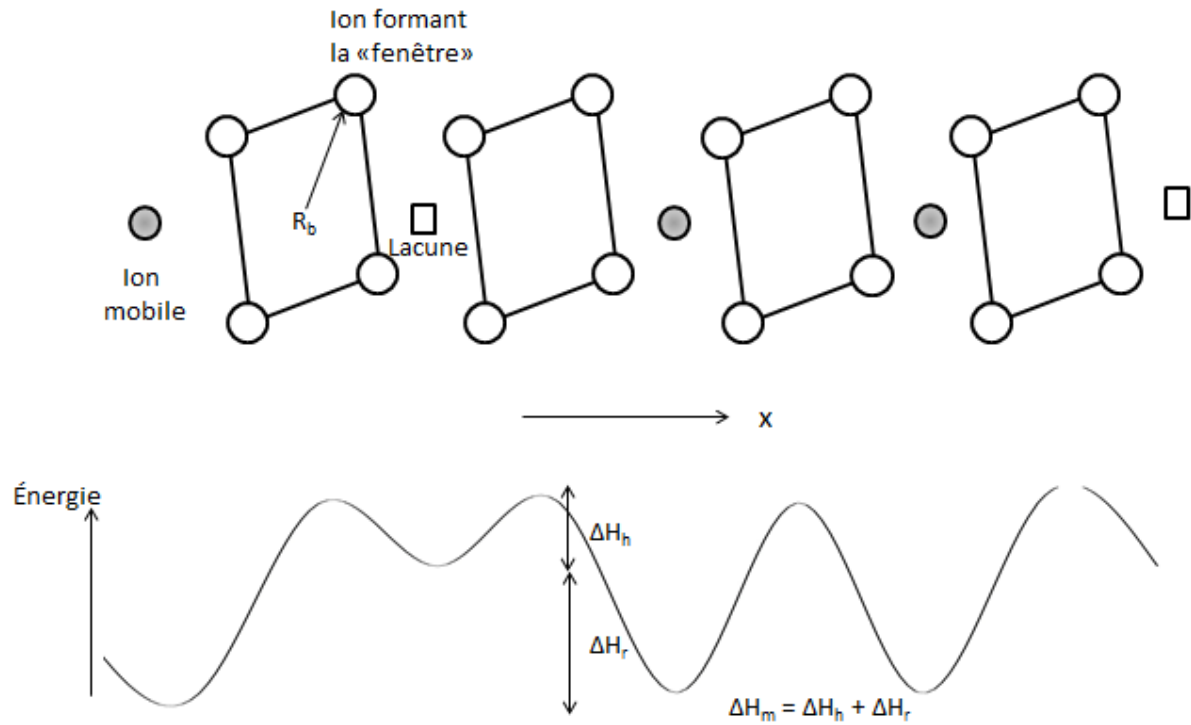


Figure 5. Illustration de l'ouverture de la fenêtre de conduction, et de la variation du potentiel énergétique de l'ion mobile en fonction de sa position équivalente, adaptée de [74]

L'énergie thermique requise pour permettre le saut ionique d'un site à l'autre a deux composantes; une barrière d'énergie  $\Delta H_h$  représentant strictement l'énergie requise pour le saut entre deux sites de même énergie, puis une énergie de relaxation  $\Delta H_r$  qui représente l'énergie de relaxation nécessaire pour équilibrer l'énergie du site donneur et du site récepteur (figure 5). La somme de ces deux enthalpies représente l'enthalpie de mobilité. Pour les composés ne présentant aucune transition ordre-désordre (ou une transition de phase), l'enthalpie de mobilité est équivalente à l'énergie d'activation  $E_a$ .

$$E_a = \Delta H_m \quad (4)$$

À des températures près des températures de frittage, des défauts de Frenkel peuvent être formés, c'est-à-dire que les ions mobiles se désordonneront et se positionneront en partie dans des sites interstitiels; la différence entre l'énergie la plus haute d'un site normal et l'énergie la

plus basse d'un site interstitiel est la différence d'énergie intrinsèque  $\Delta H_g$ . À des températures plus hautes que la température de transition de phase, l'énergie d'activation devient :

$$E_a = \Delta H_m + \frac{1}{2} \Delta H_g \quad (5)$$

Dans les deux cas, l'énergie d'activation d'un conducteur ionique peut être déterminée en mesurant la conductivité ionique du matériau en fonction de la température, selon l'équation d'Arrhénius, où  $T$  représente la température en Kelvin,  $k$  est la constante de Boltzmann et  $A_T$  est un facteur pré exponentiel :

$$\sigma_i = \left( A_T / T \right) \exp \left( -E_a / kT \right) \quad (6)$$

Le facteur pré exponentiel  $A_T$  dépend entre autres de la concentration de l'ion mobile, du taux d'occupation des sites, donc du taux de lacunes, de sa charge et de son coefficient de diffusion, donc de sa taille.

La cristallisation des céramiques se fait à partir de points de nucléation, et en résultent des grains. On mesure typiquement deux types de conductivité ionique dans les solides cristallins; la conductivité du grain (*bulk*) et la conductivité du joint de grain (*grain-boundary* ou GB), qui correspondent respectivement au déplacement du lithium dans le grain et à l'interface entre deux grains.

De nombreux travaux sur les électrolytes solides cristallins ont été développés, visant à découvrir un matériau qui aurait une large fenêtre de stabilité électrochimique, une bonne stabilité à l'air, et une bonne conductivité à température ambiante (autour de 1 mS/cm), souvent associée à une basse énergie d'activation. Idéalement, le matériau doit être simple à synthétiser, peu coûteux à produire et ne pas être propice à produire des rejets toxiques lors de sous-réactions.

Outre le développement de nouvelles familles de matériaux, la recherche sur les électrolytes solides cristallins vise beaucoup à substituer en tout ou en partie certains atomes dans les compositions préexistantes présentant des propriétés intéressantes. Comme le démontrent les résultats de plusieurs recherches, mêmes des substitutions à faible taux peuvent affecter les propriétés électrochimiques des matériaux d'origine. Ainsi, les sulfures et les oxydes sont deux familles de matériaux largement étudiées étant donné qu'elles présentent des propriétés électrolytiques intéressantes.

#### 1.6.4.2 - Les sulfures

Les électrolytes cristallins à base de soufre sont d'intérêt étant donné leur conductivité ionique comparable à celle des électrolytes liquides. Cette caractéristique est attribuable à l'électronégativité plus faible du soufre comparativement à l'oxygène. En effet, les liens soufre-lithium sont plus faibles que les liens oxygène-lithium, augmentant ainsi la mobilité des ions  $\text{Li}^+$ . De plus, le rayon ionique du soufre est supérieur à celui de l'oxygène, créant ainsi des mailles de plus grande dimension, donc possiblement des plus grandes fenêtres de conduction [75]. Les sulfures ont aussi la particularité d'avoir une faible résistance aux joints de grains après un simple pressage à froid des poudres [76].

Kanno et al. ont été les premiers à rapporter un cristal sulfuré présentant une conductivité ionique de l'ordre du mS/cm [77]. Le thio-LISICON de formule  $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$  présentait une conductivité de  $2.2 \times 10^{-3}$  S/cm. Le cristal de type argyrodite  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$  (X = Cl, Br, I) présente aussi une conductivité de l'ordre du mS/cm [78].

Bien que les propriétés de conduction ionique des sulfures cristallins soient remarquables, le principal inconvénient de cette famille d'électrolytes est qu'ils doivent être synthétisés, mis en forme et opérés sous atmosphère inerte. En effet, ils génèrent au contact de l'air humide du sulfure d'hydrogène,  $\text{H}_2\text{S}$ , un gaz corrosif et toxique. Plusieurs travaux ont cherché à absorber le  $\text{H}_2\text{S}$  généré par l'ajout de nanoparticules de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  et  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  aux

sulfures [79]. Cette méthode s'est avérée efficace pour la quantité de sulfure d'hydrogène générée suite au contact à l'air humide en laboratoire. Par contre, si des applications en batteries à échelle industrielle doivent être envisagées, il faut considérer la possibilité que, suite à un accident, par exemple, la quantité d'eau qui entrera en contact avec l'électrolyte soit beaucoup plus importante que la simple humidité de l'air et l'ajout de nanoparticules n'a pas été prouvé efficace dans un tel contexte.

Force est de constater que, bien que les sulfures présentent de bonnes conductivités, il est recommandé de se tourner vers des matériaux qui offrent une meilleure sécurité. Dans cette optique, le présent travail de maîtrise s'est axé vers l'étude des oxydes. Comme les oxydes sont présents sous plusieurs familles (différentes structures cristallographiques), il fallait d'abord passer en revue la stabilité électrochimique, la conductivité ionique et la possibilité d'améliorer ces propriétés par substitution ionique afin de sélectionner le type de structure que nous considérons le plus prometteur. Cette revue de la littérature est résumée dans le paragraphe suivant.

#### 1.6.4.3 – Les oxydes

Dans la recherche d'un électrolyte efficace et sécuritaire pour les batteries Li-ion commerciales, les céramiques composées de lithium et d'oxygène s'imposent. Durant les dernières années, les travaux sur ces types de céramiques ont principalement été concentrés sur quatre familles de structures; les LISICON (*lithium super ionic conductors*), les NASICON (*sodium super ionic conductors*), les grenats et, finalement, les pérovskites.

##### *LISICON*

Les électrolytes de type LISICON, de formule générale  $\text{Li}_{8-c}\text{A}_c\text{B}_b\text{O}_4$  ( $c = ma + nb$ ,  $m$  et  $n$  dénotant respectivement la charge des cations A et B) sont constituées d'un squelette où les cations occupent des sites tétraédriques respectivement représentés par les tétraèdres bleus pour les sous-unités  $\text{ZnO}_4$  et jaunes pour les sous-unités  $\text{GeO}_4$  dans la figure 6, qui illustre la structure de  $\text{Li}_3\text{Zn}_{0.5}\text{GeO}_4$  [13]. Si un excès de cations est présent, la quantité de lithium en excès est positionnée dans des sites interstitiels octaédriques (figure 6).

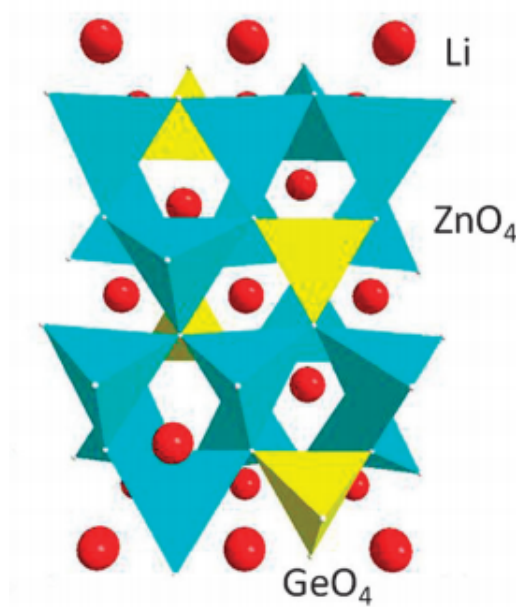


Figure 6. Représentation de la structure du phosphate LISICON de formule  $\text{Li}_3\text{Zn}_{0.5}\text{GeO}_4$  [80]

Bruce et West ont rapporté en 1983 pour la première fois des électrolytes solides de type LISICON et de formule générale  $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{GeO}_4$ , où  $\text{Li}_{3.5}\text{Zn}_{0.25}\text{GeO}_4$  a présenté la meilleure conductivité, soit seulement  $1 \times 10^{-7}$  S/cm [81]. En substituant le zinc par du vanadium, une conductivité de  $4 \times 10^{-5}$  S/cm à température ambiante a été atteinte pour  $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.6}\text{V}_{0.4}\text{O}_4$ . Deng et al. ont démontré l'effet de la substitution dans  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  avec des atomes de P, Al et Ge. La conductivité faible de  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  ( $4 \times 10^{-6}$  S/cm à  $100^\circ\text{C}$ ) est passée à  $1 \times 10^{-4}$  S/cm à  $100^\circ\text{C}$  pour  $\text{Li}_{3.75}\text{Si}_{0.75}\text{P}_{0.25}\text{O}_4$ , à  $2 \times 10^{-4}$  S/cm à  $100^\circ\text{C}$  pour  $\text{Li}_{4.25}\text{Si}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{O}_4$  et à  $1 \times 10^{-3}$  S/cm à  $100^\circ\text{C}$  pour  $\text{Li}_4\text{Al}_{0.33}\text{Si}_{0.33}\text{P}_{0.33}\text{O}_4$  [82]. Afin d'élargir la fenêtre de conduction (*bottleneck*) et d'ainsi diminuer l'énergie d'activation, une partie de l'oxygène a été substituée par des ions chlorure, résultant en une conductivité ionique de  $1.03 \times 10^{-5}$  S/cm pour  $\text{Li}_{10.42}\text{Si}_{1.5}\text{P}_{1.5}\text{Cl}_{0.08}\text{O}_{11.92}$  et  $3.7 \times 10^{-5}$  S/cm pour  $\text{Li}_{10.42}\text{Ge}_{1.5}\text{P}_{1.5}\text{Cl}_{0.08}\text{O}_{11.92}$  [83]. Bien que ces substitutions aient grandement amélioré la conductivité ionique de la composition de base, les LISICON ne présentent cependant pas, à ce jour, une mobilité ionique suffisante à température ambiante pour qu'ils puissent être employés comme électrolytes solides dans des batteries commerciales. Étant donné que les substitutions ioniques précédemment tentées n'ont pas été suffisamment efficaces pour améliorer la

conductivité ionique des LISICON, ce type de structure n'a pas été retenu pour la présente étude.

### NASICON

Les électrolytes de type NASICON présentent une structure de type  $A_xB_y(PO_4)_3$ , où A et B sont respectivement des cations monovalent et multivalent [13] (figure 7). Initialement développés à partir de sodium, les NASICONs cristallisent généralement dans une structure rhomboédrique de groupe d'espace  $R3c$  et sont formés d'un réseau de  $B_yP_3O_{12}$ , composé d'octaèdres de  $BO_6$  (en orange dans la figure 7) et de tétraèdres de  $PO_4$  (en bleu dans la figure 7) partageant leurs sommets. Dans cette structure, les cations A sont retrouvés dans deux types de sites interstitiels, en symétrie octaédrique entre 6 oxygènes et entre 10 oxygènes, et les cations peuvent migrer d'un site à l'autre. La taille de la fenêtre de conduction (*bottleneck*) dépend de la concentration de l'ion mobile et des atomes du squelette de la maille, et donc, peut être modifiée par substitution.

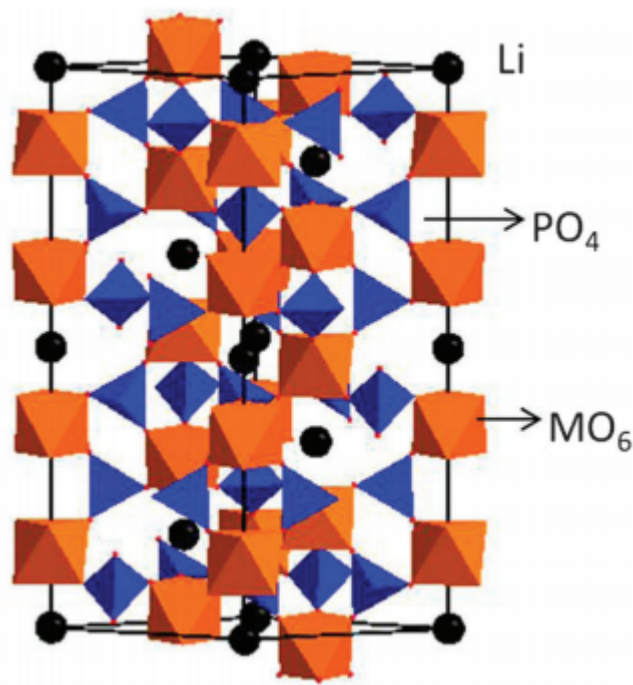


Figure 7. Représentation de la structure du phosphate NASICON de formule générale  $LiM_2(PO_4)_3$  ( $M = Ti, Zr$ ) [80]



Parmi les électrolytes de type NASICON,  $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M} = \text{Zr, Hf, Sn, Ti et Ge}$ ), les plus étudiés au cours des dernières années sont  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  (LZP),  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  (LTP) et  $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$  (LGP) [84, 85]. Le LZP est retrouvé sous deux polymorphes; synthétisé à plus de  $1100^\circ\text{C}$ , il se présente sous une forme rhomboédrique de conductivité ionique de l'ordre de  $10^{-5}$  S/cm à  $30^\circ\text{C}$ , et subit une transition vers la phase triclinique sous  $55^\circ\text{C}$ , qui présente une conductivité plus faible de quatre ordres de grandeur [86]. Les conductivités ioniques du LTP et du LGP peuvent être grandement modulées par la substitution d'une partie du  $\text{Ti}^{4+}$  et du  $\text{Ge}^{4+}$  par des cations trivalents et divalents ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$ ) [87-89]. L'augmentation de la conductivité ionique rapportée est attribuée à plus haute concentration de  $\text{Li}^+$  dans les phases substituées et à la porosité plus faible des pastilles, donc à la réduction de la longueur des chemins de migration. Arbi et al. ont préparé  $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{1.8}\text{Al}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$  (LATP) et  $\text{Li}_{1.2}\text{Ge}_{1.8}\text{Al}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$  (LAGP) par synthèse solide, et ont rapporté une conductivité ionique *bulk* à  $25^\circ\text{C}$  de  $3.4 \times 10^{-3}$  S/cm et environ  $10^{-4}$  S/cm pour LATP et LAGP respectivement [90]. Cette différence de conductivité est attribuable au phénomène de ségrégation de phase, qui se manifeste par la déplétion en aluminium dans le grain du LAGP, qui se retrouve au joint de grain, formant une phase moins conductrice de Li, qui diminue évidemment la conductivité ionique totale. Outre la conductivité ionique, la stabilité dans l'eau peut être modifiée par substitution; Shang et al. ont rapporté que  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{1.3}(\text{PO}_4)_3$  présentait non seulement une conductivité élevée à  $25^\circ\text{C}$  de  $7.5 \times 10^{-4}$  S/cm, mais était aussi stable en solution saturée de LiOH avec LiCl [91]. Néanmoins, le LATP voit son  $\text{Ti}^{4+}$  réduit en  $\text{Ti}^{3+}$  à des potentiels sous 1.7V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  [92], ce qui limite son utilisation en batterie. Pour ces raisons, les NASICON ne font pas l'objet de la présente étude.

### *GRENAT*

Les grenats se présentent sous une structure de formule générale  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{X}_2\text{O}_{12}$ ,  $\text{X} = \text{Zr, Nb, Ta}$ , dont la structure est illustrée en figure 8(a) où les ions lithium sont désignées par les sphères noires, les octaèdres  $\text{LaO}_6$  sont représentées en vert et les tétraèdres  $\text{XO}_4$  sont représentés en mauve, ont fait l'objet de plusieurs recherches en raison de leur haute

conductivité ionique et de leur large fenêtre de stabilité depuis leur synthèse initiale par Hyooma et Hayashi [93] et leur développement par Thangadurai et Weppner [94, 95]. La phase  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  présentait une conductivité ionique de l'ordre de  $10^{-6}$  S/cm. La substitution partielle du  $\text{La}^{3+}$  ou du  $\text{Ta}^{5+}$  par des cations aliovalents s'est avérée une stratégie efficace pour augmenter la conductivité ionique de ces composés; à température ambiante,  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  présente une conductivité ionique de  $4 \times 10^{-5}$  S/cm. Le grenat substitué à l'yttrium,  $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Nb}_{1.25}\text{Y}_{0.75}\text{O}_{12}$ , présente une conductivité *bulk* élevée de  $2.7 \times 10^{-4}$  S/cm à 25°C [96]. Le quasi-grenat  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZO) se présente sous deux polymorphes; tétragonal à basse température et cubique à haute température. Le polymorphe cubique de LLZO possède des sous-unités dodécaèdres  $\text{LaO}_8$  et octaèdres  $\text{ZrO}_6$ , ces derniers étant représentés en vert (unités  $\text{MO}_6$ ) dans la figure 8b). La phase tétragonale présente de faibles conductivités *bulk* et aux joints de grains respectivement de l'ordre de  $10^{-6}$  S/cm et  $10^{-7}$  S/cm [97]. Initialement accidentelle – les traitements thermiques avaient été effectués dans des creusets en alumine au lieu de creusets en platine – l'incorporation d'aluminium dans LLZO s'est avérée efficace dans la stabilisation du polymorphe cubique à température ambiante [98]. En effet,  $\text{Li}_{6.24}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Al}_{0.24}\text{O}_{11.98}$  présente une conductivité autour de  $4 \times 10^{-4}$  S/cm à température ambiante, dépendamment de la méthode de synthèse. Bien que les grenats présentent des conductivités et des fenêtres électrochimiques intéressantes, le LLZO dopé à l'aluminium est instable à l'air humide, formant des impuretés de  $\text{La}(\text{OH})_3$  et  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  [99]. Comme cette instabilité à l'air ambiant est un désavantage technique considérable lors de la synthèse, la caractérisation et l'assemblage de dispositifs électrochimiques, les grenats n'ont pas été retenus pour la présente étude.

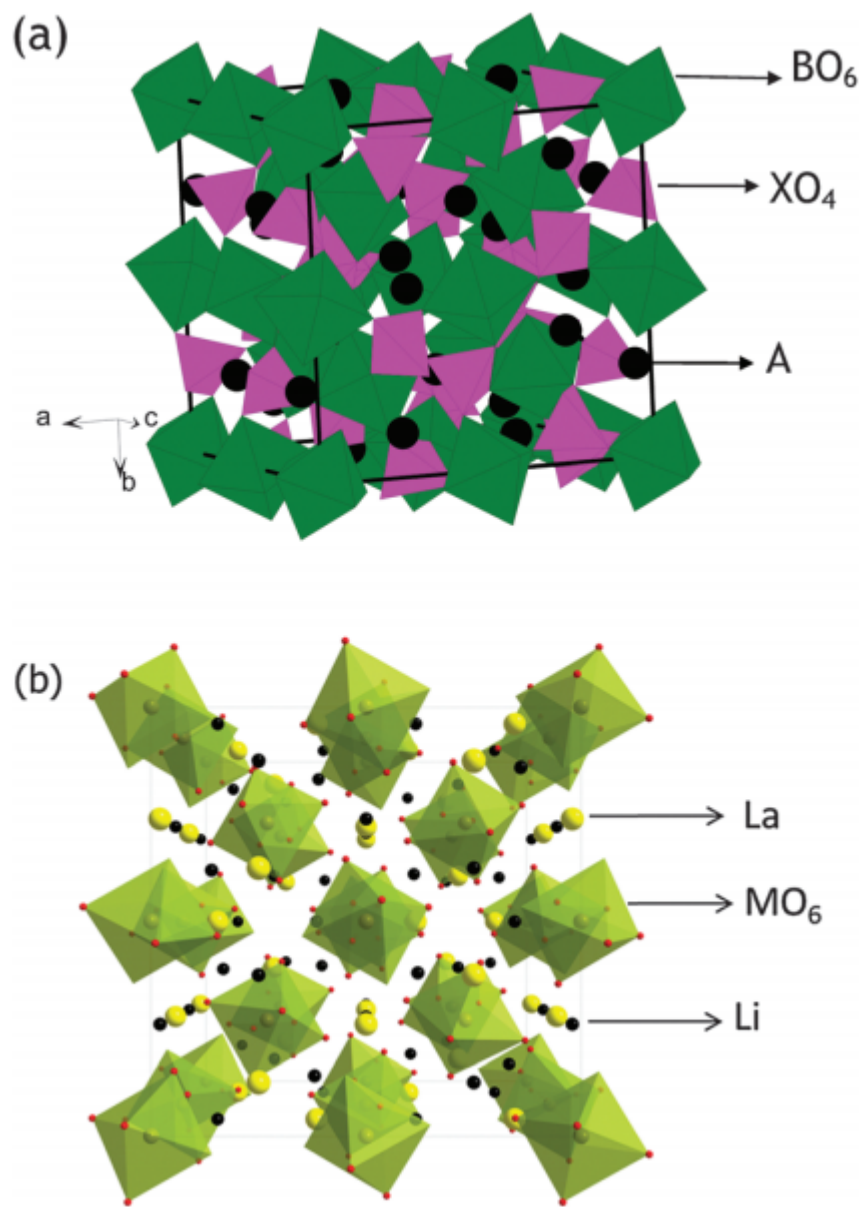


Figure 8. Représentation de la structure cristalline (a) d'un grenat et (b) quasi-grenat [80]

## PÉROVSKITE

Les oxydes pérovskites se présentent sous une structure de type  $ABO_3$ , où huit octaèdres  $BO_6$  forment les coins d'un cube (Figure 9 a) dont le centre de la maille est occupé par le cation A (Figure 9b), qui est ainsi en coordinence 12 avec les oxygènes de la maille. Une des pérovskites les plus étudiées est  $Li_{3x}La_{(2/3)-x}TiO_3$  (LLTO,  $0 < x < 0.16$ ), en raison de sa haute conductivité de bulk qui est de l'ordre du mS/cm [13]. La structure cubique du LLTO présente des sites A partiellement occupés par les ions  $Li^+$  et  $La^{3+}$  et partiellement vides (lacunes). Ces sites vides sont clés dans la conduction ionique chez les pérovskites. Cependant, l'application en batterie des LLTO est ralentie par leur faible conductivité aux joints de grains ( $< 10^{-5}$  S/cm). De plus, comme dans le cas du LATP (de structure NASICON), les pérovskites contenant du  $Ti^{4+}$  sont réduites à bas potentiel vs  $Li^+/Li$ ; pour augmenter la fenêtre de stabilité électrochimique de ces électrolytes, il est donc nécessaire de substituer le Ti par d'autres éléments [13].

Comme mentionné précédemment, en chimie du solide, les substitutions ioniques permettent de moduler et d'améliorer certaines propriétés des matériaux, dont la stabilité électrochimique. Thangadurai et al. ont proposé, en 1999, un électrolyte pérovskite de composition générale  $LiSr_{1.65}B_{1.3}B'_{1.7}O_9$  ( $B=Ti, Zr$ ;  $B'=Nb, Ta$ ) [100], où une partie ou la totalité du Ti serait donc substituée par du Zr, qui se voulait plus stable électrochimiquement. La substitution de Ti par Zr a effectivement amélioré la stabilité électrochimique de ce matériau, mais la conductivité totale de  $LiSr_{1.65}Zr_{1.3}Ta_{1.7}O_9$  n'était que de  $1.3 \times 10^{-5}$  S/cm à 30°C. En 2004, Chen et al. ont proposé une étude systématique du système Li-Sr-Ta-Zr-O en faisant varier les proportions de cations afin de déterminer la composition présentant la meilleure conductivité ionique, et ont obtenu une conductivité totale maximale d'environ  $10^{-4}$  S/cm pour  $Li_{3/8}Sr_{7/16}Ta_{3/4}Zr_{1/4}O_3$  (LSTZ) [101], soit une meilleure conductivité totale que LLTO. Dans l'objectif de continuer d'améliorer la conductivité ionique de ce type d'électrolyte, Huang et al. [102] ont rapporté l'effet de la substitution du  $Zr^{4+}$  par  $Hf^{4+}$ , formant  $Li_{3/8}Sr_{7/16}Ta_{3/4}Hf_{1/4}O_3$  (LSTH), sur la conductivité ionique totale. LSTH présente une conductivité totale à 25°C de  $3.8 \times 10^{-4}$  S/cm.

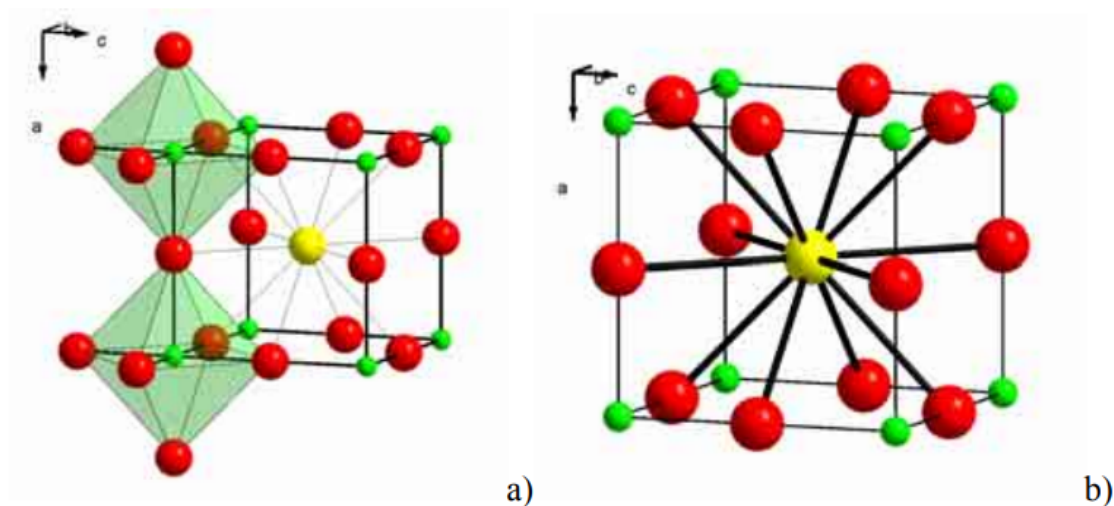


Figure 9. Représentation de la structure pérovskite cubique  $ABO_3$ , où (a) l'octaèdre  $BO_6$  est représenté en vert et (b) la coordinence 12 du cation A est illustrée [103]

Des essais substitutions supplémentaires qui visaient à faire diminuer la température de synthèse élevée des composés LSTZ et LSTH ( $1300^\circ\text{C}$ ) ont été rapportés par Chen et al. [104], qui ont étudié  $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16}\text{Nb}_{3/4}\text{Zr}_{1/4}\text{O}_3$  (LSNZ). Ils ont rapporté que LSNZ était synthétisable à  $1200^\circ\text{C}$ , mais présentait cependant une conductivité ionique d'au moins un ordre de grandeur inférieur à LSTZ et LSTH. En plus de la conductivité ionique réduite, l'autre inconvénient majeur à l'utilisation de  $\text{Nb}^{5+}$  dans cette structure est son activité électrochimique et son caractère réductible, qui vont limiter la fenêtre de stabilité électrochimique.

Bien que les compositions LSTZ et LSTH soient prometteuses, force est de constater que la littérature est relativement limitée sur ces phases. En particulier, ces compositions offrent la possibilité de plusieurs substitutions ioniques sur les sites A et B, ce qui permettrait théoriquement d'améliorer leurs propriétés électriques. Nous nous sommes donc intéressés à la possibilité d'améliorer davantage la conductivité ionique de LSTZ et LSTH par l'entremise de substitutions ioniques n'ayant pas été auparavant rapportées dans la littérature. Ces substitutions ont été élaborées en fonction de certains principes de base de chimie du solide, et sont détaillées dans le Chapitre 3 de ce mémoire.

## 1.7 – But du présent mémoire

Bien que LSTZ et LSTH présentent des conductivités ioniques intéressantes de l'ordre de  $10^{-4}$  S/cm à température ambiante, elles sont toujours insuffisantes pour une éventuelle application en batteries, pour laquelle une valeur de  $10^{-3}$  S/cm est attendue. Pour ce mémoire, LSTZ et LSTH ont servi de compositions de départ, sur lesquelles des substitutions différentes ont été effectuées.

Le but de ce travail était d'évaluer l'effet de substitutions, notamment impliquant du calcium, sur la pureté de la phase, la conductivité ionique, la conductivité électronique et la stabilité électrochimique de LSTZ et LSTH. Le chapitre 2 de ce mémoire présente la méthode de synthèse utilisée (section 2.1), soit une voie solide classique, puis les méthodes de caractérisations physiques (section 2.2), soient la diffraction des rayons X sur poudre, les techniques de microscopie électronique à balayage et à transmission, d'analyse dispersive en énergie et d'analyse spectroscopique en perte d'énergie sont présentées. Ensuite, les méthodes de caractérisations électrochimiques (section 2.3), soient la spectroscopie d'impédance électrochimique et la polarisation potentiostatique sont présentées.

Le troisième chapitre de ce mémoire a pour but de relier les données structurales (section 3.1) de LSTZ et LSTH avec les facteurs connus en chimie du solide qui permettent d'influencer la conductivité ionique des matériaux (section 3.2) afin d'expliquer les stratégies de substitutions ioniques utilisées. Différentes compositions substituées (section 3.3) sont présentées, ainsi que l'effet de ces substitutions sur la pureté des phases, le paramètre de maille et la conductivité ionique. Parmi les substitutions effectuées,  $\text{Li}_{0,344}\text{Sr}_{0,433}\text{Ca}_{0,02}\text{Ta}_{3/4}\text{M}_{1/4}\text{O}_3$  (M= Zr, Hf), une composition jamais rapportée auparavant, a présenté des conductivités ioniques totales à 30°C de  $3.4 \times 10^{-4}$  S/cm ( $E_A=0.37\text{eV}$ ) et  $5.2 \times 10^{-4}$  S/cm ( $E_A=0.43\text{eV}$ ), respectivement pour M= Zr et Hf. Les pérovskites de formule  $\text{Li}_{0,344}\text{Sr}_{0,433}\text{Ca}_{0,02}\text{Ta}_{3/4}\text{M}_{1/4}\text{O}_3$  (M= Zr, Hf) ont fait l'objet d'une étude comparative approfondie contre LSTZ et LSTH, soumise au journal *ACS Applied Energy Materials*, qui constitue le quatrième chapitre de ce mémoire.

Au final, une conclusion générale met en exergue les principaux résultats obtenus et dégage certaines perspectives pour la suite de ce travail.

## Références

1. Goodenough, J.B. and Y. Kim, *Challenges for Rechargeable Li Batteries*. Chem. Mater., 2010. **22**(3): p. 587-603.
2. Tarascon, J.M. and M. Armand, *Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries*. Nature, 2001. **414**(6861): p. 359-367.
3. Funayama, K., T. Nakamura, N. Kuwata, J. Kawamura, T. Kawada, and K. Amezawa, *Electromotive force measurements of LiCoO<sub>2</sub> electrode on a lithium ion-conducting glass ceramics under mechanical stress*. Solid State Ionics, 2016. **285**: p. 75-78.
4. Bard, A.J.F., L. R., *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2<sup>nd</sup> edition. 2001, United States of America: John Wiley and sons, inc.
5. Goodenough, J.B. and K.S. Park, *The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective*. J. Am. Chem. Soc., 2013. **135**(4): p. 1167-1176.
6. Benabed, Y., *Approche théorique et expérimentale combinée dans l'exploration de LiFeV<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et son application comme matériau d'électrode positive pour batterie aux ions lithium*, in *Faculté des Arts et Sciences - Département de Chimie*. 2017, Université de Montréal.
7. Qizhao, H.Q., W., *Redox-assisted Li<sup>+</sup>-storage in lithium-ion batteries*. Chinese Physics B, 2016. **25**(1): p. 018213.
8. Linden, D.R., T. B., *Handbook of batteries*, 3<sup>rd</sup> edition. 2002, United States of America: McGraw-Hill.
9. Scrosati, B., *History of lithium batteries*. J. Solid State Electrochem., 2011. **15**(7-8): p. 1623-1630.
10. Volta, A., Philos. Trans., 1800. **2**:430.
11. Leclanché, G.-L., *Compt. Rend.* 1866. **83**:54.
12. Lepage, D., *Diagramme de Ragone*. 2018.
13. Meesala, Y., A. Jena, H. Chang, and R.S. Liu, *Recent Advancements in Li-Ion Conductors for All-Solid-State Li-Ion Batteries*. ACS Energy Letters, 2017. **2**(12): p. 2734-2751.
14. Nitta, N., F.X. Wu, J.T. Lee, and G. Yushin, *Li-ion battery materials: present and future*. Mater. Today, 2015. **18**(5): p. 252-264.

15. Mizushima, K., P.C. Jones, P.J. Wiseman, and J.B. Goodenough, *Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> - a New Cathode Material for Batteries of High-Energy Density*. Mater. Res. Bull., 1980. **15**(6): p. 783-789.
16. Ozawa, K., *Lithium-Ion Rechargeable Batteries with LiCoO<sub>2</sub> and Carbon Electrodes - the LiCoO<sub>2</sub> C System*. Solid State Ionics, 1994. **69**(3-4): p. 212-221.
17. Valdes-Dapena, P. *Tesla spontaneously catches fire with no crash*. 2018; Available from: <https://money.cnn.com/2018/06/18/technology/mary-mccormack-tesla-fire/index.html>.
18. Irfan, U. *How Lithium Ion Batteries Grounded the Dreamliner*. 2014; Available from: <https://www.scientificamerican.com/article/how-lithium-ion-batteries-grounded-the-dreamliner/>.
19. Garcia, A. *Confused about the Samsung Galaxy Note 7 recall? Here's what to do*. 2016; Available from: <https://money.cnn.com/2016/09/10/technology/samsung-galaxy-note-7-recall-replace/index.html?iid=EL>.
20. Liu, K., Y. Liu, D. Lin, A. Pei, and Y. Cui, *Materials for lithium-ion battery safety*. Sci. Adv., 2018. **4**(6): p.9820.
21. Fan, L., S.Y. Wei, S.Y. Li, Q. Li, and Y.Y. Lu, *Recent Progress of the Solid-State Electrolytes for High-Energy Metal-Based Batteries*. Adv. Energy Mater., 2018. **8**(11) : 1702657.
22. Xu, K., *Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries*. Chem. Rev., 2004. **104**(10): p. 4303-4417.
23. Harris, W.S., *Electrochemical studies in cyclic esters*. 1958, University of California: Berkeley, CA (United States of America).
24. Selim, R. and P. Bro, *Some Observations on Rechargeable Lithium Electrodes in a Propylene Carbonate Electrolyte*. J. Electrochem. Soc., 1974. **121**(11): p. 1457-1459.
25. Aurbach, D., M.L. Daroux, P.W. Faguy, and E. Yeager, *Identification of Surface-Films Formed on Lithium in Propylene Carbonate Solutions*. J. Electrochem. Soc., 1987. **134**(7): p. 1611-1620.
26. Fong, R., U. Vonsacken, and J.R. Dahn, *Studies of Lithium Intercalation into Carbons Using Nonaqueous Electrochemical-Cells*. J. Electrochem. Soc., 1990. **137**(7): p. 2009-2013.



27. Yoshimatsu, I., T. Hirai, and J. Yamaki, *Lithium Electrode Morphology during Cycling in Lithium Cells*. J. Electrochem. Soc., 1988. **135**(10): p. 2422-2427.
28. Abraham, K.M., J.S. Foos, and J.L. Goldman, *Long Cycle-Life Secondary Lithium Cells Utilizing Tetrahydrofuran*. J. Electrochem. Soc., 1984. **131**(9): p. 2197-2199.
29. Koch, V.R., *Reactions of Tetrahydrofuran and Lithium Hexafluoroarsenate with Lithium*. J. Electrochem. Soc., 1979. **126**(2): p. 181-187.
30. Foos, J.S. and T.J. Stolki, *A New Ether Solvent for Lithium Cells*. J. Electrochem. Soc., 1988. **135**(11): p. 2769-2771.
31. Geronov, Y., B. Puresheva, R.V. Moshtev, P. Zlatilova, T. Kosev, Z. Stoyanov, M. Pasquali, and G. Pistoia, *Rechargeable Compact Li Cells with  $\text{Li}_x\text{Cr}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{S}_2$  and  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  Cathodes and Ether-Based Electrolytes*. J. Electrochem. Soc., 1990. **137**(11): p. 3338-3344.
32. Campbell, S.A., C. Bowes, and R.S. Mcmillan, *The Electrochemical-Behavior of Tetrahydrofuran and Propylene Carbonate without Added Electrolyte*. J. Electroanal. Chem., 1990. **284**(1): p. 195-204.
33. Plichta, E., S. Slane, M. Uchiyama, M. Salomon, D. Chua, W.B. Ebner, and H.W. Lin, *An Improved Li/ $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  Rechargeable Cell*. J. Electrochem. Soc., 1989. **136**(7): p. 1865-1869.
34. Uchida, I. and H. Sato, *Preparation of Binder-Free, Thin-Film  $\text{LiCoO}_2$  and Its Electrochemical Responses in a Propylene Carbonate Solution*. J. Electrochem. Soc., 1995. **142**(9): p. L139-L141.
35. Elliott, W., *Report No. 1, Contract NAS 3-6015 (N 65-11518)*. 1964.
36. Dahn, J.R., U. Vonsacken, M.W. Juzkow, and H. Aljanaby, *Rechargeable  $\text{LiNiO}_2$  Carbon Cells*. J. Electrochem. Soc., 1991. **138**(8): p. 2207-2211.
37. Ohzuku, T., Y. Iwakoshi, and K. Sawai, *Formation of Lithium-Graphite Intercalation Compounds in Nonaqueous Electrolytes and Their Application as a Negative Electrode for a Lithium Ion (Shuttlecock) Cell*. J. Electrochem. Soc., 1993. **140**(9): p. 2490-2498.
38. Huang, S.Y., L. Kavan, I. Exnar, and M. Gratzel, *Rocking Chair Lithium Battery Based on Nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  (Anatase)*. J. Electrochem. Soc., 1995. **142**(9): p. L142-L144.

39. Tarascon, J.M. and D. Guyomard, *New Electrolyte Compositions Stable over the 0-V to 5-V Voltage Range and Compatible with the  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  Carbon Li-Ion Cells*. Solid State Ionics, 1994. **69**(3-4): p. 293-305.
40. Aurbach, D., Y. Eineli, B. Markovsky, A. Zaban, S. Luski, Y. Carmeli, and H. Yamin, *The Study of Electrolyte-Solutions Based on Ethylene and Diethyl Carbonates for Rechargeable Li Batteries .2. Graphite-Electrodes*. J. Electrochem. Soc., 1995. **142**(9): p. 2882-2890.
41. Aurbach, D., A. Zaban, A. Schechter, Y. Eineli, E. Zinigrad, and B. Markovsky, *The Study of Electrolyte-Solutions Based on Ethylene and Diethyl Carbonates for Rechargeable Li Batteries .1. Li Metal Anodes*. J. Electrochem. Soc., 1995. **142**(9): p. 2873-2882.
42. Newman, G.H., R.W. Francis, L.H. Gaines, and B.M.L. Rao, *Hazard Investigations of  $\text{LiClO}_4$ -Dioxolane Electrolyte*. J. Electrochem. Soc., 1980. **127**(9): p. 2025-2027.
43. Jasinski, R. and S. Carroll, *Thermal Stability of a Propylene Carbonate Electrolyte*. J. Electrochem. Soc., 1970. **117**(2): p. 218-219.
44. Rauh, R.D., T.F. Reise, and S.B. Brummer, *Efficiencies of Cycling Lithium on a Lithium Substrate in Propylene Carbonate*. J. Electrochem. Soc., 1978. **125**(2): p. 186-190.
45. Desjardins, C.D., T.G. Cadger, R.S. Salter, G. Donaldson, and E.J. Casey, *Lithium Cycling Performance in Improved Lithium Hexafluoroarsenate 2-Methyl Tetrahydrofuran Electrolytes*. J. Electrochem. Soc., 1985. **132**(3): p. 529-533.
46. Nanjundiah, C., J.L. Goldman, L.A. Dominey, and V.R. Koch, *Electrochemical Stability of  $\text{LiMF}_6$  ( $M=\text{P, As, Sb}$ ) in Tetrahydrofuran and Sulfolane*. J. Electrochem. Soc., 1988. **135**(12): p. 2914-2917.
47. Webber, A., *Conductivity and Viscosity of Solutions of  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ , and Their Mixtures*. J. Electrochem. Soc., 1991. **138**(9): p. 2586-2590.
48. Croce, F., A. DAprano, C. Nanjundiah, V.R. Koch, C.W. Walker, and M. Salomon, *Conductance of solutions of lithium tris(trifluoromethanesulfonyl) methide in water, acetonitrile, propylene carbonate, N,N-dimethylformamide, and nitromethane at 25 degrees C*. J. Electrochem. Soc., 1996. **143**(1): p. 154-159.

49. Krause, L.J., W. Lamanna, J. Summerfield, M. Engle, G. Korba, R. Loch, and R. Atanasoski, *Corrosion of aluminum at high voltages in non-aqueous electrolytes containing perfluoroalkylsulfonyl imides; new lithium salts for lithium-ion cells*. J. Power Sources, 1997. **68**(2): p. 320-325.
50. Armand, M., Gorecki, W.; Andreani, R. présenté à *Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International Meeting on Polymer Electrolytes*. 1989. London.
51. Methlie, G.J. 1968, US Patent, 3,415,687.
52. Wiesboeck, R.A., 1972, US Patent 3,654,330.
53. Fenton, D.E., J.M. Parker, and P.V. Wright, *Complexes of Alkali-Metal Ions with Poly(Ethylene Oxide)*. Polymer, 1973. **14**(11): p. 589-589.
54. Tikekar, M.D., L.A. Archer, and D.L. Koch, *Stabilizing electrodeposition in elastic solid electrolytes containing immobilized anions*. Science Advances, 2016. **2**(7).
55. Khurana, R., J.L. Schaefer, L.A. Archer, and G.W. Coates, *Suppression of Lithium Dendrite Growth Using Cross-Linked Polyethylene/Poly(ethylene oxide) Electrolytes: A New Approach for Practical Lithium-Metal Polymer Batteries*. J. Am. Chem. Soc., 2014. **136**(20): p. 7395-7402.
56. Tao, X.Y., Y.Y. Liu, W. Liu, G.M. Zhou, J. Zhao, D.C. Lin, C.X. Zu, O. Sheng, W.K. Zhang, H.W. Lee, and Y. Cui, *Solid-State Lithium Sulfur Batteries Operated at 37 degrees C with Composites of Nanostructured  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ /Carbon Foam and Polymer*. Nano Lett., 2017. **17**(5): p. 2967-2972.
57. Bouchet, R., S. Maria, R. Meziane, A. Aboulaich, L. Lienafa, J.P. Bonnet, T.N.T. Phan, D. Bertin, D. Gigmes, D. Devaux, R. Denoyel, and M. Armand, *Single-ion BAB triblock copolymers as highly efficient electrolytes for lithium-metal batteries*. Nature Materials, 2013. **12**(5): p. 452-457.
58. Lago, N., O. Garcia-Calvo, J.M.L. del Amo, T. Rojo, and M. Armand, *All-Solid-State Lithium-Ion Batteries with Grafted Ceramic Nanoparticles Dispersed in Solid Polymer Electrolytes*. Chemsuschem, 2015. **8**(18): p. 3039-3043.
59. Feuillade, G. and P. Perche, *Ion-Conductive Macromolecular Gels and Membranes for Solid Lithium Cells*. J. Appl. Electrochem., 1975. **5**(1): p. 63-69.
60. Sun, C.W., J. Liu, Y.D. Gong, D.P. Wilkinson, and J.J. Zhang, *Recent advances in all-solid-state rechargeable lithium batteries*. Nano Energy, 2017. **33**: p. 363-386.

61. Egashira, M., H. Todo, N. Yoshimoto, and M. Morita, *Lithium ion conduction in ionic liquid-based gel polymer electrolyte*. J. Power Sources, 2008. **178**(2): p. 729-735.
62. Younesi, R., G.M. Veith, P. Johansson, K. Edstrom, and T. Vegge, *Lithium salts for advanced lithium batteries: Li-metal, Li-O<sub>2</sub>, and Li-S*. Energ. Environ. Sci., 2015. **8**(7): p. 1905-1922.
63. Qin, B.S., Z.H. Liu, J. Zheng, P. Hu, G.L. Ding, C.J. Zhang, J.H. Zhao, D.S. Kong, and G.L. Cui, *Single-ion dominantly conducting polyborates towards high performance electrolytes in lithium batteries*. J. Mater. Chem. A, 2015. **3**(15): p. 7773-7779.
64. Suo, L.M., Y.S. Hu, H. Li, M. Armand, and L.Q. Chen, *A new class of Solvent-in-Salt electrolyte for high-energy rechargeable metallic lithium batteries*. Nature Communications, 2013. **4**(1481).
65. Yang, C.Y., J. Chen, T.T. Qing, X.L. Fan, W. Sun, A. von Cresce, M.S. Ding, O. Borodin, J. Vatamanu, M.A. Schroeder, N. Eidson, C.S. Wang, and K. Xu, *4.0 V Aqueous Li-Ion Batteries*. Joule, 2017. **1**(1): p. 122-132.
66. Moganty, S.S., N. Jayaprakash, J.L. Nugent, J. Shen, and L.A. Archer, *Ionic-Liquid-Tethered Nanoparticles: Hybrid Electrolytes*. Angewandte Chemie-International Edition, 2010. **49**(48): p. 9158-9161.
67. Lu, Y.Y., S.S. Moganty, J.L. Schaefer, and L.A. Archer, *Ionic liquid-nanoparticle hybrid electrolytes*. J. Mater. Chem., 2012. **22**(9): p. 4066-4072.
68. Croce, F., L. Persi, B. Scrosati, F. Serraino-Fiory, E. Plichta, and M.A. Hendrickson, *Role of the ceramic fillers in enhancing the transport properties of composite polymer electrolytes*. Electrochim. Acta, 2001. **46**(16): p. 2457-2461.
69. Liu, W., D.C. Lin, J. Sun, G.M. Zhou, and Y. Cui, *Improved Lithium Ionic Conductivity in Composite Polymer Electrolytes with Oxide-Ion Conducting Nanowires*. ACS Nano, 2016. **10**(12): p. 11407-11413.
70. Zhou, W.D., S.F. Wang, Y.T. Li, S. Xin, A. Manthiram, and J.B. Goodenough, *Plating a Dendrite-Free Lithium Anode with a Polymer/Ceramic/Polymer Sandwich Electrolyte*. J. Am. Chem. Soc., 2016. **138**(30): p. 9385-9388.
71. Zheng, J., M.X. Tang, and Y.Y. Hu, *Lithium Ion Pathway within Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>-Polyethylene Oxide Composite Electrolytes*. Angewandte Chemie-International Edition, 2016. **55**(40): p. 12538-12542.

72. Liu, W., S.W. Lee, D.C. Lin, F.F. Shi, S. Wang, A.D. Sendek, and Y. Cui, *Enhancing ionic conductivity in composite polymer electrolytes with well-aligned ceramic nanowires*. Nature Energy, 2017. **2**(5) : 17035.
73. Zhai, H.W., P.Y. Xu, M.Q. Ning, Q. Cheng, J. Mandal, and Y. Yang, *A Flexible Solid Composite Electrolyte with Vertically Aligned and Connected Ion-Conducting Nanoparticles for Lithium Batteries*. Nano Lett., 2017. **17**(5): p. 3182-3187.
74. Bruce, P.G. (1995). *Solid State Electrochemistry*. United Kingdom: Cambridge University Press.
75. Chen, S.X., D.; Liu, G.; Mwizerwa, J. P.; Zhang, Q.; Zhao, Y.; Xu, X.; Yao, X., *Sulfide solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries: Structure, conductivity, stability and application*. Energy Storage Materials, 2018. **14**: p. 58-74.
76. Tatsumisago, M.N., M.; Hayashi, A., *Recent development of sulfide solid electrolytes and interfacial modification for all-solid-state rechargeable lithium batteries*. Journal of Asian Ceramic Societies, 2013. **1**: p. 17-25.
77. Kanno, R. and M. Maruyama, *Lithium ionic conductor thio-LISICON - The  $\text{Li}_2\text{S}$ - $\text{GeS}_2$ - $\text{P}_2\text{S}_5$  system*. J. Electrochem. Soc., 2001. **148**(7): p. A742-A746.
78. Boulineau, S., M. Courty, J.M. Tarascon, and V. Viallet, *Mechanochemical synthesis of Li-argyrodite  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) as sulfur-based solid electrolytes for all solid state batteries application*. Solid State Ionics, 2012. **221**: p. 1-5.
79. Hayashi, A.M., H.; Ohtomo, T.; Hama, S.; Tatsumisago, M. , *Improvement of chemical stability of  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  glass electrolytes by adding  $\text{M}_x\text{O}_y$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Zn}, \text{and Bi}$ ) nanoparticles*. J. Mater. Chem. A, 2013. **1**: p. 6320-6326.
80. Thangadurai, V., S. Narayanan, and D. Pinzaru, *Garnet-type solid-state fast Li ion conductors for Li batteries: critical review*. Chem. Soc. Rev., 2014. **43**(13): p. 4714-4727.
81. Bruce, P.G. and A.R. West, *The Ac Conductivity of Polycrystalline Lisicon,  $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{GeO}_4$ , and a Model for Intergranular Constriction Resistances*. J. Electrochem. Soc., 1983. **130**(3): p. 662-669.
82. Deng, Y., C. Eames, B. Fleutot, R. David, J.N. Chotard, E. Suard, C. Masquelier, and M.S. Islam, *Enhancing the Lithium Ion Conductivity in Lithium Superionic Conductor*

- (*LISICON*) *Solid Electrolytes through a Mixed Polyanion Effect*. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2017. **9**(8): p. 7050-7058.
83. Song, S.F., J. Lu, F. Zheng, H.M. Duong, and L. Lu, *A facile strategy to achieve high conduction and excellent chemical stability of lithium solid electrolytes*. RSC Advances, 2015. **5**(9): p. 6588-6594.
  84. Xu, H.H., S.F. Wang, H. Wilson, F. Zhao, and A. Manthiram, *Y-Doped NASICON-type  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  Solid Electrolytes for Lithium Metal Batteries*. Chem. Mater., 2017. **29**(17): p. 7206-7212.
  85. Xiong, L.L., Z.H. Ren, Y.L. Xu, S.C. Mao, P. Lei, and M.T. Sun, *LiF assisted synthesis of  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  solid electrolyte with enhanced ionic conductivity*. Solid State Ionics, 2017. **309**: p. 22-26.
  86. Sudreau, F., D. Petit, and J.P. Boilot, *Dimorphism, Phase-Transitions, and Transport-Properties in  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$* . J. Solid State Chem., 1989. **83**(1): p. 78-90.
  87. Aono, H., E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, and G.Y. Adachi, *Ionic-Conductivity of the Lithium Titanium Phosphate ( $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ), ( $\text{Li}_{1+x}\text{Sc}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ), ( $\text{Li}_{1+x}\text{Y}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ), ( $\text{Li}_{1+x}\text{La}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ) Systems*. J. Electrochem. Soc., 1989. **136**(2): p. 590-591.
  88. Francisco, B.E., C.R. Stoldt, and J.C. M'Peko, *Lithium-Ion Trapping from Local Structural Distortions in Sodium Super Ionic Conductor (NASICON) Electrolytes*. Chem. Mater., 2014. **26**(16): p. 4741-4749.
  89. Li, S.C., J.Y. Cai, and Z.X. Lin, *Phase-Relationships and Electrical-Conductivity of  $\text{Li}_{1+x}\text{Ge}_{2-x}\text{Al}_x\text{P}_3\text{O}_{12}$  and  $\text{Li}_{1+x}\text{Ge}_{2-x}\text{Cr}_x\text{P}_3\text{O}_{12}$  Systems*. Solid State Ionics, 1988. **28**: p. 1265-1270.
  90. Arbi, K., W. Bucheli, R. Jimenez, and J. Sanz, *High lithium ion conducting solid electrolytes based on NASICON  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  materials ( $M = \text{Ti, Ge}$  and  $0 \leq x \leq 0.5$ )*. J. Eur. Ceram. Soc., 2015. **35**(5): p. 1477-1484.
  91. Shang, X.F., H. Nemori, S. Mitsuoka, Y. Mastuda, Y. Takeda, O. Yamamoto, and N. Imanishi, *High lithium-ion conducting NASICON-type  $\text{Li}_{1+x-y}\text{Al}_x\text{Nb}_y\text{Ti}_{2-x-y}(\text{PO}_4)_3$  solid electrolytes*. Solid State Ionics, 2016. **297**: p. 43-48.
  92. Stramare, S., V. Thangadurai, and W. Weppner, *Lithium lanthanum titanates: A review*. Chem. Mater., 2003. **15**(21): p. 3974-3990.

93. Hyooma, H. and K. Hayashi, *Crystal-Structures of  $\text{La}_3\text{Li}_5\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ ,  $\text{La}_3\text{Li}_5\text{Ta}_2\text{O}_{12}$* . Mater. Res. Bull., 1988. **23**(10): p. 1399-1407.
94. Thangadurai, V. and W. Weppner,  *$\text{Li}_6\text{ALa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  ( $A=\text{Sr}, \text{Ba}$ ): Novel garnet-like oxides for fast lithium ion conduction*. Adv. Funct. Mater., 2005. **15**(1): p. 107-112.
95. Thangadurai, V., H. Kaack, and W.J.F. Weppner, *Novel fast lithium ion conduction in garnet-type  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$  ( $M = \text{Nb}, \text{Ta}$ )*. J. Am. Ceram. Soc., 2003. **86**(3): p. 437-440.
96. Narayanan, S., F. Ramezanipour, and V. Thangadurai, *Enhancing Li Ion Conductivity of Garnet-Type  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$  by Y- and Li-Codoping: Synthesis, Structure, Chemical Stability, and Transport Properties*. Journal of Physical Chemistry C, 2012. **116**(38): p. 20154-20162.
97. Awaka, J., N. Kijima, H. Hayakawa, and J. Akimoto, *Synthesis and structure analysis of tetragonal  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  with the garnet-related type structure*. J. Solid State Chem., 2009. **182**(8): p. 2046-2052.
98. Xu, B.Y., H.A. Duan, W.H. Xia, Y.P. Guo, H.M. Kang, H. Li, and H.Z. Liu, *Multistep sintering to synthesize fast lithium garnets*. J. Power Sources, 2016. **302**: p. 291-297.
99. Jin, Y. and P.J. McGinn,  *$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  electrolyte stability in air and fabrication of a  $\text{Li}/\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}/\text{Cu}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_5$  solid-state battery*. J. Power Sources, 2013. **239**: p. 326-331.
100. Thangadurai, V., A.K. Shukla, and J. Gopalakrishnan,  *$\text{LiSr}_{1.65}\square_{0.35}\text{B}_{1.3}\text{B}'_{1.7}\text{O}_9$  ( $\square$ =vacancy  $B = \text{Ti}, \text{Zr}$ ;  $B' = \text{Nb}, \text{Ta}$ ): New lithium ion conductors based on the perovskite structure*. Chem. Mater., 1999. **11**(3): p. 835-839.
101. Chen, C.H., S. Xie, E. Sperling, A.S. Yang, G. Henriksen, and K. Amine, *Stable lithium-ion conducting perovskite lithium-strontium-tantalum-zirconium-oxide system*. Solid State Ionics, 2004. **167**(3-4): p. 263-272.
102. Huang, B., B.Y. Xu, Y.T. Li, W.D. Zhou, Y. You, S.W. Zhong, C.A. Wang, and J.B. Goodenough, *Li-Ion Conduction and Stability of Perovskite  $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16}\text{Hf}_{1/4}\text{Ta}_{3/4}\text{O}_3$* . ACS Appl. Mater. Interfaces, 2016. **8**(23): p. 14552-14557.
103. Johnsson, M., Lemmens, P., *Crystallography and Chemistry of Perovskites*. Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials vol 4, ed H Kronmuller and S Parkin (New York: Wiley) p.1.

104. Yu, R., Du, Q.-X., Zou, B.-K., Wen, Z.-Y., Chen, C.-H., *Synthesis and characterization of perovskite-type (Li,Sr)(Zr,Nb)O<sub>3</sub> quaternary solid electrolyte for all-solid-state batteries*, J. Power Sources, 2016. **306** : p. 623-629.

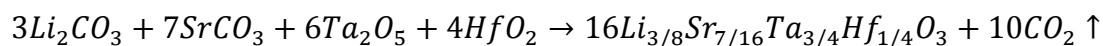


## Chapitre 2 – Méthodes de synthèse et de caractérisation

L'objectif de ce chapitre est de présenter la voie de synthèse utilisée pour le développement des électrolytes qui feront l'objet de ce mémoire, ainsi que les méthodes qui ont servi aux caractérisations physiques et électrochimiques de ces phases.

### 2.1 – Synthèse par voie solide classique

Les phases étudiées se prêtaient à la synthèse par voie solide classique, qui consiste à faire réagir ensemble des précurseurs sous forme de poudre par broyage et par traitement thermique à haute température. Les précurseurs, soient des carbonates d'alcalins ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) ou d'alcalino-terreux ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ), et des oxydes de métaux de transition ( $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), étaient séchés, pesés puis combinés stœchiométriquement dans un mortier et broyés manuellement environ 10 minutes, afin de disperser les poudres de manière homogène. Par la suite, ces poudres étaient calcinées à des températures entre 900°C-1100°C dans des creusets d'alumine afin d'éliminer les carbonates et d'initier la réaction. Suite au refroidissement, ces poudres étaient introduites dans des bols de zircone ( $\text{ZrO}_2$ ) en présence de billes de  $\text{ZrO}_2$  puis broyées durant 30 minutes au SPEX®, un broyeur à haute énergie. Les poudres broyées étaient ensuite tamisées (45µm), puis pastillées. Les pastilles résultantes étaient ensuite calcinées dans un creuset d'alumine sous un lit de poudre de la même composition que la pastille (*powderbed*) à des températures de 1200°C-1300°C entre 10-15 heures. Pour la synthèse d'une composition telle que  $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16}\text{Ta}_{3/4}\text{Hf}_{1/4}\text{O}_3$ , le bilan réactionnel serait le suivant :



où le  $\text{CO}_2$  est éliminé sous forme gazeuse. On remarque que, comme les précurseurs utilisés sont à leur état d'oxydation le plus stable, l'oxygène ambiant n'intervient pas dans le bilan réactionnel parce que le degré d'oxydation des ions reste constant.

## 2.2 – Caractérisations physiques

Dans cette section sont présentées les méthodes caractérisant la pureté des phases synthétisées et la dispersion des atomes entre les grains et les joints de grains. Dans un premier temps, la diffraction des rayons X sur poudre sera présentée, puis les techniques de microscopie électronique à balayage et à transmission, d'analyse dispersive en énergie et d'analyse spectroscopique en perte d'énergie, qui ont été réalisées par nos collaborateurs du Oak Ridge National Laboratory (ORNL) seront brièvement couvertes.

### 2.2.1 – Diffraction des rayons X (DRX)

De manière systématique, les pastilles résultantes étaient caractérisées par diffraction des rayons X (DRX). La DRX est une méthode de caractérisation de composés partiellement ou totalement cristallins rapide et non-destructive largement utilisée en chimie du solide.

Par définition, un cristal est composé d'atomes arrangés de manière périodique régulière en trois dimensions. Ces arrangements forment des mailles, et chaque maille d'un cristal est un parallélépipède identique en forme, en taille et en orientation. La taille et la forme de chaque maille peuvent être décrites par trois vecteurs, de modules  $a$ ,  $b$  et  $c$  avec des angles  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  entre eux (Figure 10), qui sont les paramètres de maille.

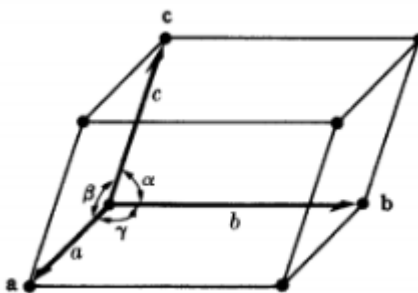


Figure 10. Schéma représentant une maille cristalline et les paramètres de maille associés [1]

En 1848, le cristallographe Auguste Bravais a démontré qu'il n'existe que 14 mailles élémentaires, qui peuvent être regroupés en sept systèmes cristallins (Tableau I).

Tableau I. Description des systèmes cristallins et réseaux de Bravais (adaptée de [1])

Système	Longueurs axiales et angles	Réseau de Bravais	Symbole de la maille
Cubique	Trois axes égaux à angles droits $a=b=c$ ; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Simple	P
		Centré	I
		Face-centré	F
Tétragonal	Trois axes à angles droit, deux égaux $a=b \neq c$ ; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Simple	P
		Centré	I
Orthorhombique	Trois axes inégaux à angles droits $a \neq b \neq c$ ; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Simple	P
		Centré	I
		Base-centré	C
		Face-centré	F
Rhomboédrique	Trois axes égaux, également inclinés $a=b=c$ ; $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$	Simple	R
Hexagonale	Deux axes égaux et coplanaires à $120^\circ$ , troisième axe à angle droit $a=b \neq c$ ; $\alpha=\beta=90^\circ$ ; $\gamma=120^\circ$	Simple	P
Monoclinique	Trois axes inégaux, une paire à angle non-droit $a \neq b \neq c$ ; $\alpha=\gamma=90^\circ \neq \beta$	Simple	P
		Base-centré	C
Triclinique	Trois axes inégaux, inégalement inclinés et aucun angle droit $a \neq b \neq c$ ; $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Simple	P

Pour une maille élémentaire donnée, chaque position atomique est associée à un vecteur directionnel  $m$  qui peut être décrit par une combinaison des vecteurs unitaires  $a$ ,  $b$  et  $c$  aux distances  $x$ ,  $y$  et  $z$  respectivement, soit  $m = ax + by + cz$ . On définit des familles de plans  $(hkl)$  de plan avec les équations suivantes

$$h = \varnothing \frac{a}{x} \quad k = \varnothing \frac{b}{y} \quad l = \varnothing \frac{c}{z} \quad (7)$$

où  $\varnothing$  est un coefficient multiplicatif afin que  $h$ ,  $k$  et  $l$  soient entiers [2].

Selon le type de maille, ces plans comprennent ou non des atomes, dont la nature varie selon la composition de la phase, qui peuvent interagir avec les rayons X. Les rayons X sont des ondes électromagnétiques de  $10^{-3}$  à  $10$  nm. Pour la production de rayons X en laboratoire, des tubes X sont utilisés. Les rayons X sont obtenus par transitions électroniques dans les couches internes d'un métal composant l'anticathode. Un filament de tungstène (cathode) est chauffé, et émet des électrons qui sont ensuite accélérés par un champ électrique dans des tubes sous vide. Ces électrons entrent ensuite en collision avec l'anticathode (anode) métallique. Lorsqu'un électron d'une couche interne, éjecté suite à la collision, est remplacé par un électron provenant d'une couche supérieure, l'énergie libérée correspond à une radiation X [2].

L'anticathode se trouve dans un corps en acier ouvert par quatre fenêtres fermées par du béryllium en mince feuille, qui absorbe peu les rayons X et assure le vide dans les tubes. La pastille de métal de l'anticathode est couverte d'argent et montée sur un bloc de cuivre refroidi par un circuit d'eau. Comme le rendement énergétique est autour de 0,13%, beaucoup d'énergie est dissipée en chaleur et le système de refroidissement est essentiel. Un courant passe dans le filament de tungstène, et celui-ci est porté à un potentiel négatif par rapport à l'anticathode, qui est mise à la terre.

Le phénomène de diffraction des rayons X se produit lorsqu'un faisceau monochromatique interagit avec les atomes de la matière par des collisions élastiques. La ré-émission du faisceau se produit parce que la distance inter-réticulaire du cristal est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde des rayons X. Si les ondes sont ré-émises de façon constructive, c'est-à-dire que la loi de Bragg est respectée, le phénomène de diffraction sera observable [1].

$$n. \lambda = 2d. \sin\theta \quad (8)$$

Où  $n$  est un nombre entier,  $\lambda$  (Å) est la longueur d'onde du faisceau de rayons X,  $d$  (Å) est la distance entre deux plans équivalents (hkl) et  $\theta$  (rad) est le demi-angle entre le faisceau incident et le détecteur. Le détecteur ne reçoit que les faisceaux vérifiant la loi de Bragg, formant un patron de diffraction défini dans l'espace réciproque avec des paramètres de maille  $a^*$ ,  $b^*$  et  $c^*$  (figure 11).

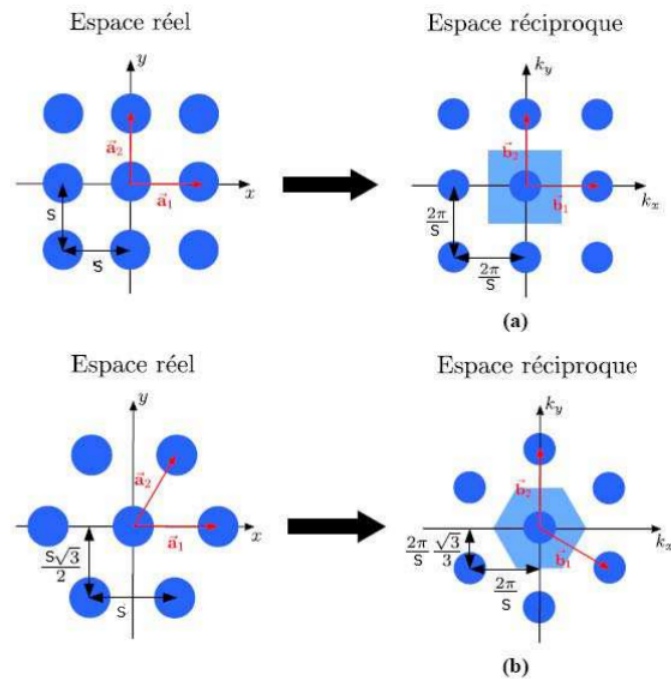


Figure 11. Schématisation des espaces réels et réciproques pour (a) un réseau cubique (b) un réseau hexagonal (adaptée de [3])

À l'aide de la transformée de Fourier et d'informations sur la densité électronique de la maille, il est possible de déterminer la structure de la maille et le positionnement des atomes [4].

Pour la diffraction des rayons X sur poudre, la diffraction forme des disques concentriques, et chacun de ces disques est lié à une famille de plans (hkl). L'intersection entre la sphère d'Ewald (qui a pour origine l'échantillon et comme rayon  $2\pi/\lambda$ ) et les disques concentriques forme l'espace réciproque (figure 12).

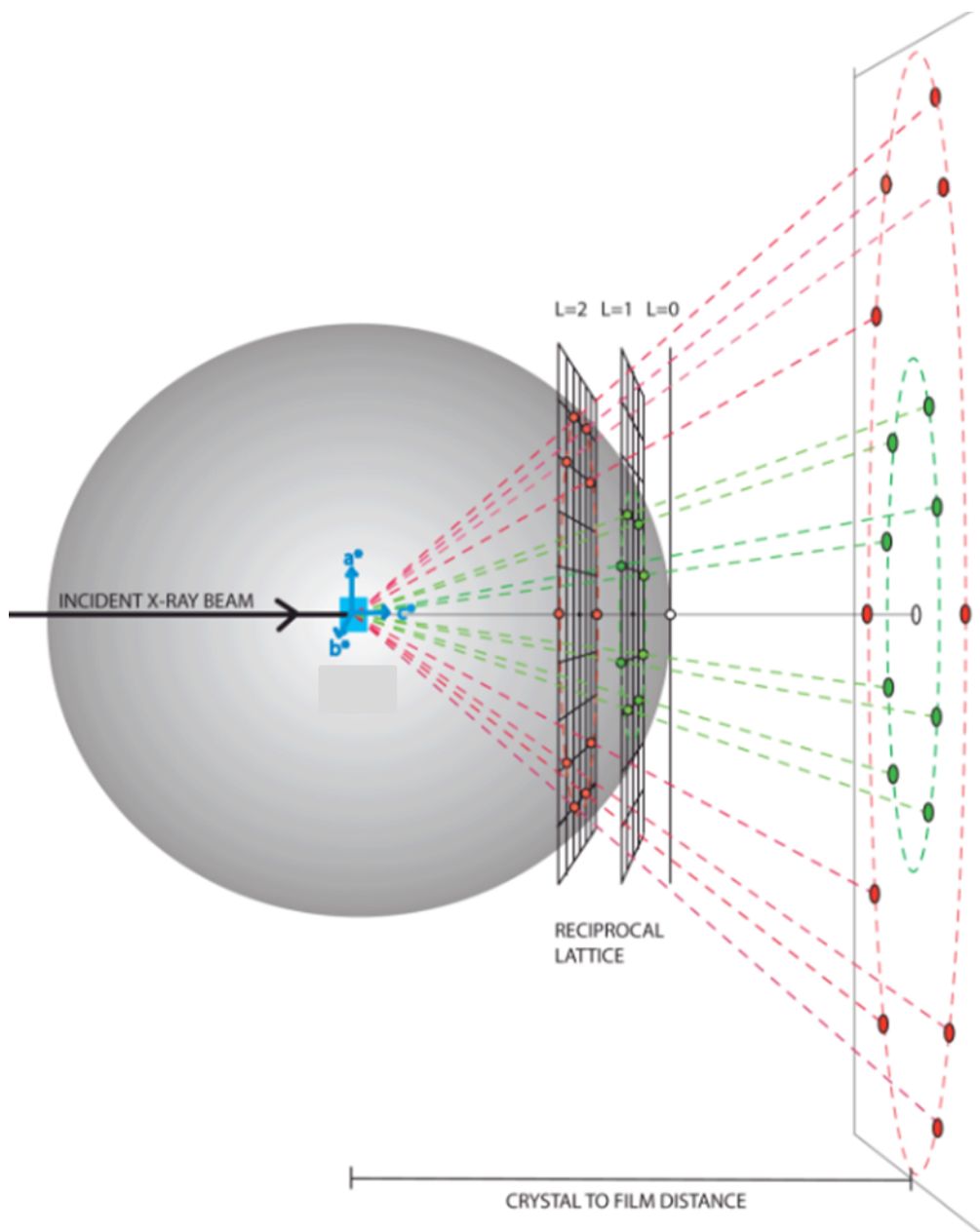


Figure 12. Schéma de l'intersection des cercles de diffraction et de la sphère d'Ewald pour la diffraction des rayons X par les poudres (adaptée de [5])

Pour la diffraction des rayons X sur poudre, l'intensité du faisceau diffracté selon l'angle incident forme le diagramme de diffraction. Une poudre est constituée de plusieurs petits cristaux orientés aléatoirement. Par l'arrangement aléatoire des cristaux formant la fine poudre, selon les lois de la probabilité, plusieurs cristaux auront l'orientation requise pour

résulter en un maximum de diffraction selon la distance inter-réticulaire [2]. Chaque petit cristal orienté correctement diffracte un faisceau, et la somme de tous les faisceaux diffractés simultanément crée des cônes de rayons diffractés, les cônes de Debye. L'intersection des cônes de Debye avec le détecteur plan forme des anneaux de Debye-Scherrer. Pour un diffractomètre en configuration  $\theta$ - $2\theta$ , l'échantillon tourne d'un angle  $\theta$  et le détecteur tourne d'un angle  $2\theta$ . Seuls les rayons diffractés par les plans parallèles à la surface de l'échantillon sont ainsi détectés. Les diagrammes de diffraction obtenus sont spécifiques, et permettent donc l'identification des phases cristallines.

La caractérisation par rayons X a été effectuée sur un diffractomètre Phillips X'PERT avec une source de cuivre  $\text{CuK}_\alpha$  ( $K_{\alpha 1}=1.54060\text{\AA}$  et  $K_{\alpha 2}=1.54443\text{\AA}$ ) à température ambiante ( $2\theta = 10\text{-}60^\circ$ , pas de  $0.02^\circ$ , temps par pas de 0.5 seconde) et les patrons de diffraction ont été analysés à partir du logiciel EVA [6]. Les paramètres de maille ont été déterminés par *Full Pattern Matching* avec WinPLOTR [7] avec la suite FullProf 3.0 [8].

La méthode de Le Bail [9] a été utilisée afin de réaliser l'affinement structural sans contrainte de maille (*Full Pattern Matching*), qui permet de déterminer les paramètres de maille  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  sans considérer les intensités des pics. La fonction de pseudo-Voigt, une somme pondérée par  $\eta$  ( $0 < \eta < 1$ ) des fonctions lorentzienne (L) et gaussienne (G) a été utilisée pour analyser les raies :

$$\Omega(2\theta) = \eta L(2\theta, H_L) + (1 - \eta)G(2\theta, H_G) \quad (9)$$

où  $H_L$  et  $H_G$  représentent les largeurs à mi-hauteur des composantes lorentzienne et gaussienne respectivement. La fonction gaussienne est modulable à partir des paramètres  $U$ ,  $V$ ,  $W$ ,  $P$  et la fonction lorentzienne à partir des paramètres  $X$  et  $Y$ . Les largeurs à mi-hauteur des fonctions lorentzienne et gaussienne évoluent différemment avec  $2\theta$ , et ces variations sont exprimées par les équations suivantes :

$$H_G = [U \cdot \tan^2\theta + V \cdot \tan\theta + W + P/\cos^2\theta]^{1/2} \quad (10)$$

$$H_L = X \cdot \tan\theta + \frac{Y}{\cos\theta} \quad (11)$$



Les coefficients de Caglioti U, V et W dépendent des angles de collimation des faisceaux incidents et diffractés, de l'angle de diffraction du monochromateur et de la mosaïque du cristal monochromateur. Les paramètres U et X sont associés aux contraintes, Y et Z à la taille et V et W à l'instrumentation [10].

Par processus itératif, ces paramètres sont ajustés afin que le diagramme calculé soit le plus similaire possible au diagramme expérimental. La convergence du processus itératif a été évaluée, dans le cas présent, avec le paramètre  $\chi^2$ :

$$\chi^2_{DRX} = \left( \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad (12)$$

où  $R_{wp}$  est associé au profil du poids statistique (*weighted profile R-factor*), qui est relié à la quantité minimisée en fonction des intensités :

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{i(obs)} - y_{i(calc)})^2}{\sum_i w_i y_{i(obs)}^2}} \times 100\% \quad (13)$$

et le meilleur  $R_{wp}$  possible est désigné  $R_{exp}$ , soit le facteur attendu (*expected factor*) :

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i w_i y_{i(obs)}^2}} \times 100\% \quad (14)$$

Les paramètres  $y_{i(obs)}$  et  $y_{i(calc)}$  sont les intensités observées et calculées pour chaque  $i$  du diffractogramme,  $w_i$  désigne le poids statistique au point  $i$ ,  $N$  est le nombre total des observations  $i$ ,  $P$  est le nombre de paramètres à ajuster et  $C$  est le nombre de contraintes appliquées lors des itérations [11].

### 2.2.2 – Microscopie électronique à balayage et à transmission à haute résolution

La microscopie électronique à balayage (MEB) a permis l'évaluation de la taille des grains des électrolytes étudiés. La microscopie électronique à transmission à haute résolution (METHR) a permis l'imagerie des grains et des joints de grains dans les phases cristallines obtenues. Le principe de la microscopie électronique repose sur l'interaction électrons/matière. Dans le cas de la présente étude, les images de MEB ont été combinées à l'EDX (section 2.2.3) afin d'évaluer qualitativement la disposition des différents éléments (Li, Sr, Ca, Ta, Zr/Hf et O) dans les grains et les joints de grains.

Un parallèle peut être fait entre la microscopie optique simple et la mesure en METHR, en ce sens qu'un échantillon mince est traversé par un faisceau de photons et un faisceau d'électrons respectivement, la rétine servant d'écran en microscopie optique (figure 13). Pour les techniques de microscopie électronique, les électrons sont donc émis par un filament chauffés et accélérés par une différence de potentiel dans un tube sous vide. Plus le potentiel d'accélération est haut, plus les électrons seront énergétiques, et donc, plus leur longueur d'onde sera petite. La longueur d'onde exploitée doit donc correspondre aux distances atomiques à analyser [12]. Comme l'indique la figure 13, les électrons de la source sont condensés et focalisés vers l'échantillon. Pour les mesures METHR en mode image, comme l'échantillon utilisé est mince, une partie des électrons seront transmis et formeront une image agrandie de l'échantillon. En mode diffraction, les électrons diffractés selon l'arrangement cristallin du spécimen forment un cliché de diffraction. Les électrons transmis et diffractés sont ensuite focalisés vers un détecteur CCD (*charge-coupled device*), et l'image de l'échantillon et les patrons de diffraction complexes sont reçus et analysés de pair [13].

La technique de MEB consiste en fait à une reconstitution d'image. Des électrons sont produits par un canon à électrons puis accélérés et une sonde fine est générée dans une colonne à électrons à l'aide de lentilles magnétiques et de bobines (figure 13). Ce faisceau d'électrons balaye la surface de l'échantillon ligne par ligne et des électrons secondaires sont

ensuite émis. Plusieurs détecteurs sont utilisés pour capter les électrons secondaires. Selon l'angle de balayage, la topographie de l'échantillon et sa composition chimique, le signal émis sera d'intensité variable [14]. Ainsi, un contraste est créé. En mode imagerie de base, on arrive à des grossissements de  $\times 25$  à  $\times 10\,000$ , ce qui nous a permis d'observer la taille des grains des électrolytes synthétisés, comme représenté à la figure 14. Comme le MEB n'est pas une technique qui repose sur la transmission, elle ne requiert donc pas que l'échantillon soit mince, ce qui permet d'éviter l'étape délicate de préparer des tranches de l'échantillon, telle que requise en METHR.

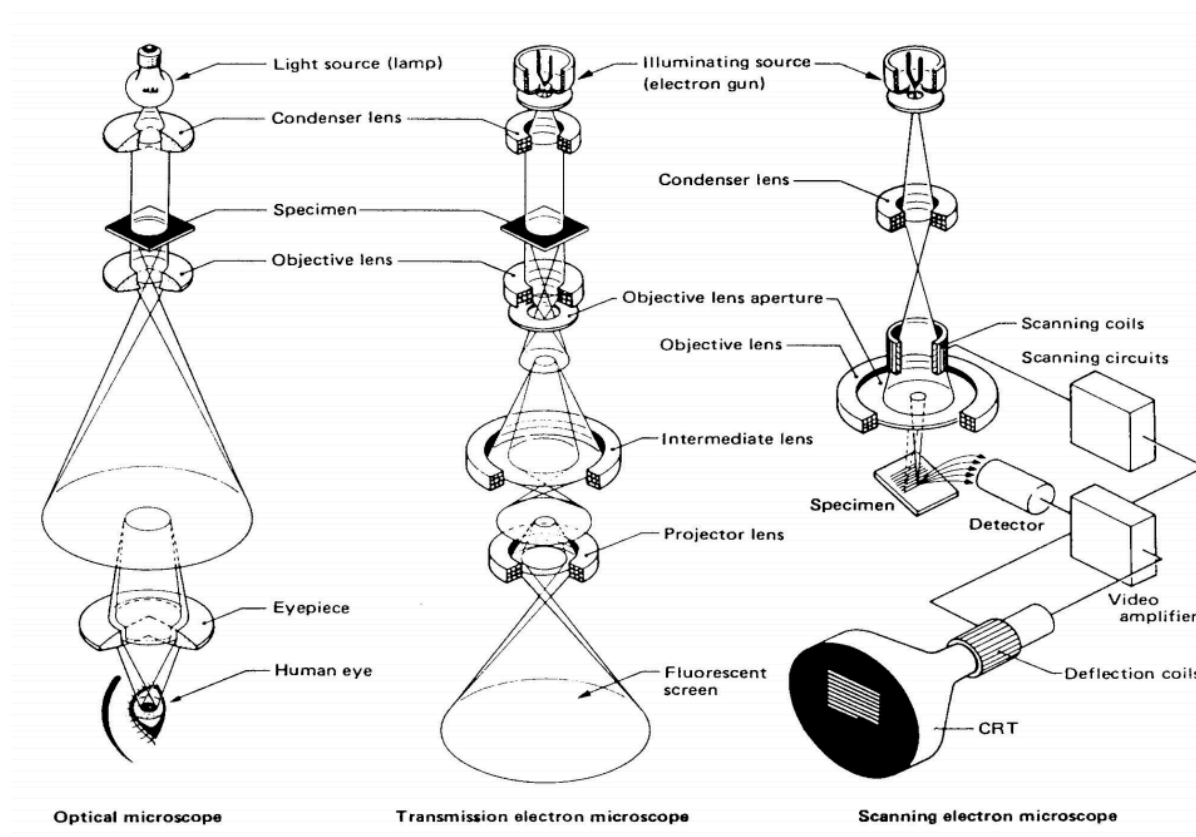


Figure 13. Schéma d'un microscope optique, électronique à transmission et électronique à balayage [14]

La morphologie des échantillons a été évaluée à l'aide d'un microscope électronique à balayage JEOL JSM-7600F.

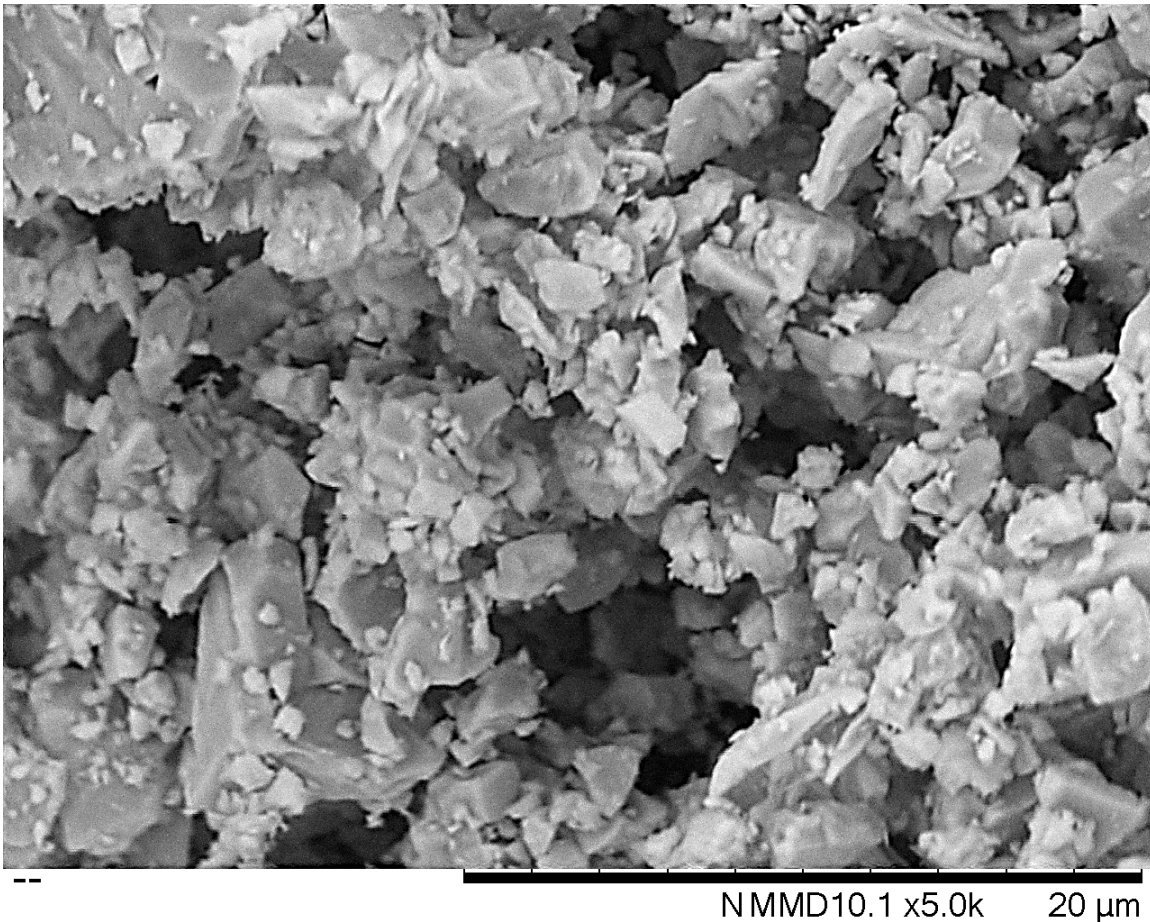


Figure 14. Imagerie MEB d'un électrolyte de type LSTH synthétisé

### 2.2.3 – Analyse dispersive en énergie (EDX)

L'analyse dispersive en énergie repose sur l'interaction des rayons X avec les électrons de cœur des atomes de l'échantillon analysé; les rayons X incident vont exciter un électron de cœur, qui sera ensuite éjecté et laissera un trou à sa place. Un électron de couche supérieure remplacera ensuite l'électron éjecté en se plaçant au trou, et ainsi émettra un rayon X d'énergie équivalente à la différence entre son niveau énergétique initial et final. Ces rayons X sont émis de manière isotrope et les différentes combinaisons raies d'énergie émises sont caractéristiques à chaque élément [15], permettant ainsi l'identification des éléments présents à l'endroit d'excitation. Le détecteur, typiquement de type Si-Li, un type de diode, absorbe les rayons X détectés et convertit le signal en pulse de potentiel. Le spectre obtenu met en

relation le nombre de compte d'électrons et l'énergie des raies. Lorsque couplé à l'imagerie METHR, la technique d'EDX a permis d'évaluer qualitativement la distribution des différents ions dans les grains et les joints de grains des électrolytes étudiés (figure 15).

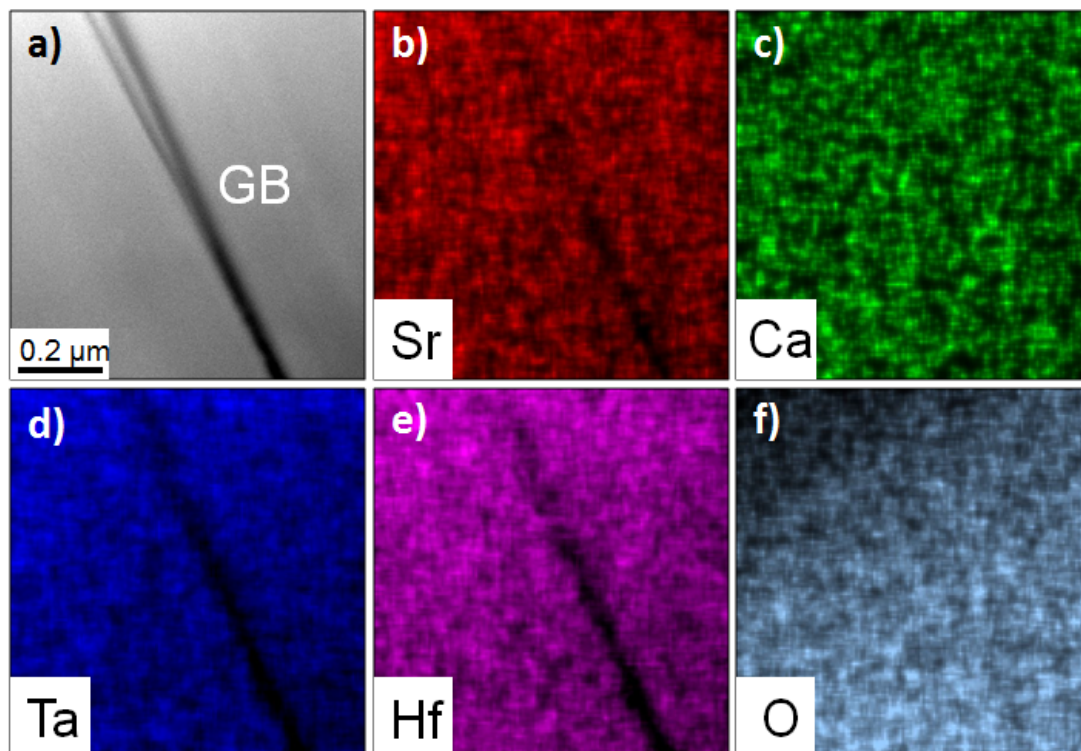


Figure 15. a) Image METHR de la région du joint de grain et imagerie EDX à la région du joint de grain b) du strontium c) du calcium d) du tantale e) du hafnium et f) de l'oxygène

Les mesures d'EDX ont été effectuées avec un microscope JEOL 2200FS avec un détecteur Bruker AXS X-Flash Si. Le spécimen a été préparé avec une sonde ionique focalisée FEI Nova 200 à double faisceau.

#### 2.2.4 – Analyse spectroscopique en perte d'énergie (EELS)

Combinée à la microscopie électronique en transmission, l'analyse spectroscopique en perte d'énergie a permis d'évaluer la quantité de lithium dans le grain et au joint de grain d'un spécimen. Cette technique est basée sur l'analyse de la distribution d'énergie d'électrons initialement monoénergétiques après leur passage à travers un échantillon mince. Suite à leur passage à travers l'échantillon, les électrons sont soumis à un champ magnétique à travers un

prisme, et seront déviés perpendiculairement à leur trajectoire initiale. La courbure de leur trajectoire dépend alors de leur vitesse, et donc, de leur énergie. Cette énergie est comparée au pic *zero-loss*, c'est-à-dire les électrons qui n'ont pas subi de dispersion inélastique [17]. Le spectre de perte d'énergie électronique montre le nombre d'électrons en fonction de leur énergie cinétique (figure 16).

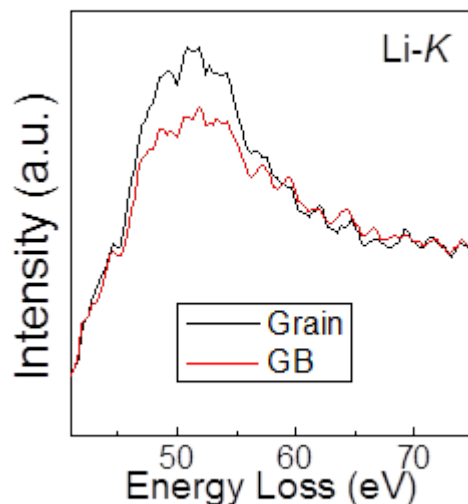


Figure 16. Spectre de perte d'énergie d'un électrolyte de type LSTH synthétisé pour la bande Li-K

Lorsqu'un échantillon est soumis à un passage d'électrons, les électrons atomiques de cœur (*inner shells*), étiquetés *K*, *M*, etc du noyau vers l'extérieur, peuvent être excités par des électrons transmis, ce qui crée des bandes d'ionisation, dont les énergies sont spécifiques au type d'atome. Ainsi, avec la technique EELS, il est possible d'identifier et de quantifier les éléments présents dans l'échantillon [18]. Par exemple, comme indiqué à la figure 16, le pic situé à 52 eV est attribuable à la bande Li-K du lithium. L'intensité relative de cette bande dans le grain (en noir) et au joint de grain (en rouge) permet de quantifier relativement les atomes. L'intérêt de quantifier le lithium au grain et au joint de grain dans un électrolyte solide repose dans le fait que le lithium peut être moins concentré au joint de grain qu'au grain, ce qui entraîne une augmentation de la résistivité du joint de grain. Donc, lorsqu'une plus grande

résistivité au GB qu'au grain est mesurée, il est possible d'expliquer en partie cette différence par une mesure en EELS.

Les mesures EELS ont été effectuées sur un TEM/STEM FEI Titan S 80-300 avec correcteur d'aberration équipé d'un filtre d'image Gatan Quantum-865 opéré à 300 kV.

## 2.3 – Caractérisations électrochimiques

Dans cette section sont présentées les méthodes caractérisant les conductivités ionique et électronique des phases étudiées.

### 2.3.1 – Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) s'applique sur des matériaux où la conductivité ionique est supérieure de plusieurs ordres de grandeur à la conductivité électronique. L'EIS est basée sur l'application d'un potentiel alternatif (AC voltage) et l'analyse de la réponse en courant alternatif en fonction de la fréquence. La gamme de fréquences se situe typiquement de quelques MHz à quelques mHz [19].

Un potentiel sinusoïdal  $V(\omega, t) = V_0 \sin(\omega t)$ , où  $V_0$  est l'amplitude et où  $\omega$  est la fréquence angulaire ( $f = \omega/2\pi$ ,  $f$  est la fréquence) est appliqué sur le système étudié et une réponse en courant correspondante  $I(\omega, t)$  est mesurée pour chacune des fréquences. L'impédance  $Z(\omega, t)$  est obtenue de la loi d'Ohm [20]:

$$Z(\omega, t) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} \quad (15)$$

La réponse de courant peut être en phase avec le potentiel ou être hors phase et accuser un retard. Ainsi, le courant peut être désigné par l'équation  $I(\omega, t) = I_0 \sin(\omega t - \theta)$ , où  $I_0$  est l'amplitude du courant et  $\theta$  est l'angle de la phase entre le potentiel et le courant. Avec la notation des nombres complexes, l'équation X peut être réécrite de la façon suivante, pour  $i$  l'unité imaginaire,  $|Z|$  le module de l'impédance et  $\theta$  la phase de l'impédance [20]:

$$Z(\omega, t) = \frac{V_0}{I_0} e^{i\theta} = |Z(\omega)| e^{i\theta} \quad (16)$$

L'équation (X) peut être soumise à la relation d'Euler :

$$Z(\omega, t) = |Z(\omega)|(\cos\theta + j \sin\theta) = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad (17)$$

Où  $Z'$  et  $Z''$  sont respectivement la partie réelle et la partie imaginaire de l'impédance. Pour l'interprétation des données d'impédance, les diagrammes de Nyquist, qui rapportent  $-Z''$  en fonction de  $Z'$  sont utilisés dans le présent travail.

Les diagrammes de Nyquist sont interprétés en fonction d'un circuit équivalent, qui doit correspondre à la réalité physique du circuit étudié. Dans le cas du présent mémoire, le circuit équivalent utilisé est présenté à la figure 17.

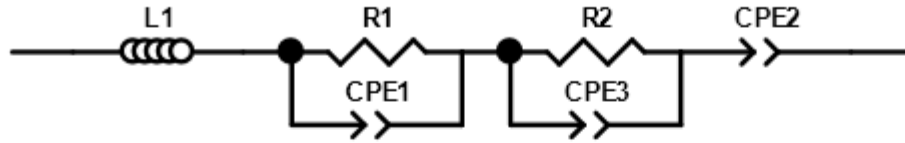


Figure 17. Circuit équivalent pour l'analyse des diagrammes de Nyquist

L'élément  $L1$  adresse une certaine inductance dans les fils du circuit de mesure, soit le champ magnétique créé par le courant circulant dans les fils. La mobilité du lithium est différente à l'intérieur du grain et au joint de grain; ces deux éléments doivent donc être analysés séparément. L'élément  $R1$  correspond à la résistance de mobilité ionique à l'intérieur du grain et le  $CPE1$  (*Constant Phase Element*) correspond à la capacitance (formation d'une double-couche) de polarisation qui se forme dans le grain lors de l'application d'un potentiel. L'utilisation d'une CPE plutôt qu'une capacitance parfaite permet de modéliser le caractère imparfait des composantes réelles du circuit, où les propriétés de capacitance ne sont pas nécessairement distribuées de manière homogène dans les électrolytes mesurés. En effet, la taille des grains et la distribution du lithium ne sont pas nécessairement homogènes à travers tous les électrolytes synthétisés, ce qui peut causer une dépression du signal mesuré, qui est modélisable avec l'utilisation de CPE. L'élément  $R2$  correspond à la résistance à la mobilité ionique au joint de grain et le  $CPE3$  correspond à la capacitance de polarisation qui se forme au joint de grain. Le  $CPE2$  correspond au phénomène de transfert de masse (diffusion).



La combinaison d'une résistance et d'un condensateur en parallèle correspond à l'élément de Voigt, dont l'impédance équivalente aura pour équation :

$$Z_{voigt} = \frac{R}{1 + j\omega RC} \quad (18)$$

Cette équation se traduit en un demi-cercle de rayon  $R/2$  sur le diagramme de Nyquist. Le lithium est plus mobile dans le grain que dans le joint de grain, parce que le joint de grain est composé d'interfaces qui sont plus difficilement traversables que le grain. Ainsi, lors de l'application de plus hautes fréquences, seules les charges qui ont la possibilité de bouger rapidement seront mobiles (i.e. dans le grain). Le mouvement au joint de grain est plus difficile et sera observé à plus basses fréquences. La mobilité du lithium dans le grain se manifestera à plus hautes fréquences que la mobilité au joint de grain, donc deux demi-cercles sont normalement dissociables sur le diagramme. L'intersection entre la fin de ces demi-cercles et l'axe des abscisses correspond aux résistances de grain et de joint de grain. Finalement, une droite correspondant à l'accumulation des charges à l'interface céramique/électrode apparaîtra aux basses fréquences. Le diagramme de Nyquist correspondant à un électrolyte cristallin aura donc l'allure suivante (figure 18) :

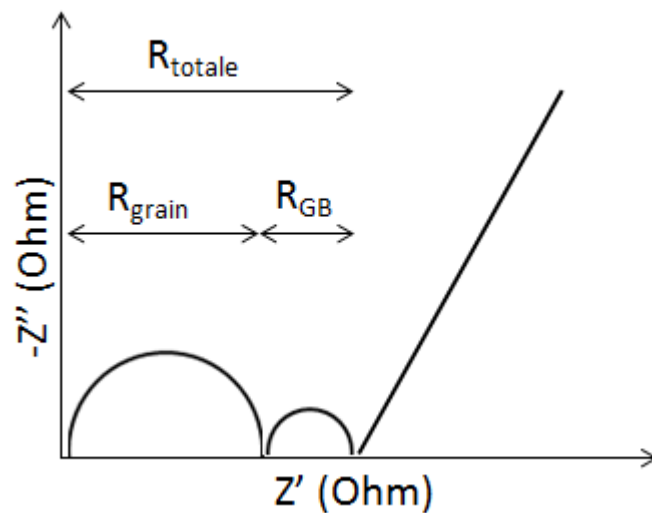


Figure 18. Allure typique d'un diagramme de Nyquist pour un électrolyte solide cristallin et assignation des phénomènes détectés

Une fois les résistances  $R_{\text{grain}}$  et  $R_{\text{GB}}$  obtenues, la conductivité ionique peut être calculée en fonction des paramètres géométriques des pastilles analysées ( $l$  correspondant à l'épaisseur et  $A$  à la surface) avec l'équation suivante :

$$\sigma_{\text{grain ou GB}} = \frac{l}{R \times A} \quad (19)$$

Cependant, ce modèle tient ses limitations dans le fait que la conductivité du joint de grain est évaluée avec l'épaisseur de la pastille plutôt que l'épaisseur du joint de grain lui-même. Or, ceci conduit à une résistance sous-estimée. Ainsi, afin de considérer l'épaisseur réelle du joint de grain et donc de calculer sa conductivité spécifique, le Brick Layer Model (BLM) peut être utilisé. D'abord, la capacitance équivalente  $C$  est calculée à partir des valeurs de  $R$  et de  $CPE$  avec la relation suivante :

$$C = (R^{1-n}Q)^{\frac{1}{n}} \quad (20)$$

Ensuite, le ratio de la capacitance des grains ( $C_{\text{grain}}$ ) sur la capacitance des joints de grains ( $C_{\text{GB}}$ ) pour  $d$ , l'épaisseur du joint de grain et  $D$ , le diamètre d'un grain correspond à :

$$\frac{C_{\text{grain}}}{C_{\text{GB}}} = \frac{d}{D} \quad (21)$$

En utilisant le BLM, on définit la conductivité ionique spécifique au joint de grain ( $\sigma_{\text{GB}}^{\text{SPÉ}}$ ) selon l'équation suivante :

$$\sigma_{\text{GB}}^{\text{SPÉ}} = \frac{1}{R_{\text{GB}}} \frac{l}{A} \frac{d}{D} \quad (22)$$

Le logiciel d'analyse des spectres d'impédance électrochimiques qui a été utilisé est Equivalent circuit for Windows, version 1.2 [21], soit un logiciel itératif d'analyse. Pour une valeur  $y$  et une fonction  $f(x)$ ,  $\chi^2_{\text{EIS}}$  définit par l'équation suivante, où  $\sigma_i$  est l'écart-type de  $i$ .

$$\chi^2_{\text{EIS}} = \sum_{i=1}^n [(y_i - f(x_i))/\sigma_i]^2 \quad (23)$$

Les valeurs de  $\chi^2_{\text{EIS}}$  considérées acceptables étaient inférieures à  $10^{-5}$ .

La figure 19 montre le montage utilisé pour les mesures en SIE. La pastille d'électrolyte dont les surfaces parallèles étaient couvertes d'or pour améliorer le contact électrique était coincée entre deux plaques de Pt, situées entre des tiges d'alumine, puis insérées dans un four. La conductivité était évaluée de 20°C à 70°C à des fréquences de 10 MHz à 0.02 Hz avec l'analyseur d'impédance MTZ-35 de Bio-Logic (Vp = 0.01V).

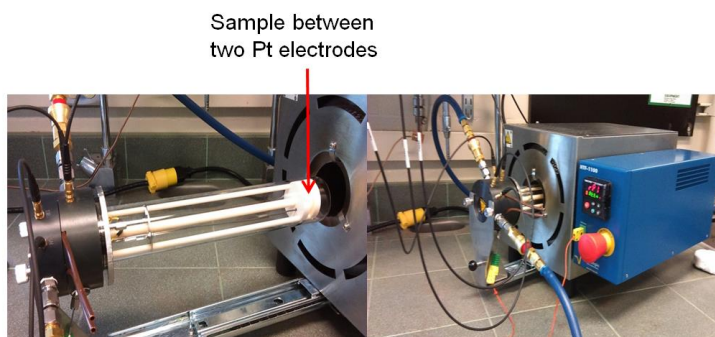


Figure 19. Analyseur d'impédance MTZ-35 de Bio-Logic et emplacement de la pastille d'électrolyte analysée

### 2.3.2 – Polarisation potentiostatique

Les électrolytes doivent présenter une conductivité électronique minimale, afin de ne pas causer de courts-circuits en batteries. La polarisation potentiostatique ci-effectuée consiste en l'application d'un potentiel constant sur une pastille d'électrolyte dont les faces parallèles sont couvertes d'or, montée dans une cellule de mesure (Swagelok). La réponse en courant est mesurée en fonction du temps. Étant donné que l'électrolyte est peu conducteur, un courant, attribuable à la polarisation initiale du matériau, sera initialement mesuré. Le matériau se relaxe ensuite jusqu'à l'atteinte du régime permanent, où le courant mesuré forme une asymptote en fonction du temps. La résistance est déterminée par la loi d'Ohm :

$$U = RI \quad (24)$$

où U correspond au potentiel appliqué, qui doit être sélectionné de manière à ne pas causer de réaction d'oxydo-réduction dans le matériau, et I est le courant en régime permanent. La conductivité électronique,  $\sigma_e$  est ensuite obtenue à partir de la résistance R et des paramètres géométriques, A, l'aire de la pastille et l, l'épaisseur.

$$\sigma_e = \frac{l}{R \times A} \quad (25)$$

Ainsi, pour obtenir un électrolyte considéré comme conducteur ionique et isolant électronique, nous avons cherché à produire des composés dont la conduction ionique était d'au moins 4 ordres de grandeur supérieure à la conduction électronique.

La conductivité électronique a été évaluée avec un potentiostat VMP2 de Bio-Logic à 30°C et 4V sur une pastille dont les surfaces parallèles étaient couvertes d'or, montée dans une cellule Swagelok.

## Références

1. Cullity, B.D., *Elements of X-RAY DIFFRACTION*. 1978, United States of America: Addison-Wesley Publishing Company Inc.
2. Gravereau, P., *Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres*, ed. ICMCB-CNRS. 2012, Université de Bordeaux 1.
3. Lo, J., *On the tunability by plasma discharges of a metallic electromagnetic band gap (EBG) based device*. 2012, Université Paul Sbatier - Toulouse III.
4. Sayre, D., *The Squaring Method - a New Method for Phase Determination*. Acta Crystallographica, 1952. **5**(1): p. 60-65.
5. Cascio, D.S., M. R. *Structural Molecular Biology Laboratory, ChemM230D*. 2018-08-18]; Available from: <http://people.mbi.ucla.edu/sawaya/m230d/Data/data.html>.
6. Bruker®, *EVA Software- The Next Era in Phase Analysis*.
7. Roisine, T.R.-C., I. J., *A Windows Tool for Powder Diffraction Analysis*, in *7<sup>th</sup> European Powder Diffraction Conference*, M.S. Forum, Editor. 2000. p. 118-123.
8. Rodriguez-Carvajal, J. *FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis. Proceedings of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the International Union of Crystallography*. 1990. Toulouse, France.
9. Bordet, P. *Affinement de diagrammes de diffraction de poudres par la méthode de Rietveld*. in *Institut Néel, CNRS-UJF, BP 166, 38042 Grenoble Cedex 9, France*. 2012.
10. Paiva-Santos, C.O.G., H.; Las, W.C.; Varela, J.A., *Gauss-Lorentz size-strain broadening and cell parameters analysis of Mn doped SnO<sub>2</sub> prepared by organic route*. Materials Structure, 1999. **6**(2): p. 111-115.
11. Benabed, Y., Mémoire de maîtrise, *Approche théorique et expérimentale combinée dans l'exploration de LiFeV<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et son application comme matériau d'électrode positive pour batterie aux ions lithium*, in *Faculté des Arts et Sciences - Département de Chimie*. 2017, Université de Montréal.
12. Egerton, R.F., *Physical Principles of Electron Microscopy - An Introduction to TEM, SEM and AEM*. 2005, United States of America: Springer.

13. Tyutyunnikov, D., *High Resolution Transmission Electron Microscopy Investigations of FePt and Au Nanoparticles*, in *Department of Physics*. 2010, University Duisburg-Essen.
14. Faerber, J., *Microscopie électronique à balayage Microanalyse X par sonde électronique*, in *Institut de physique et chimie des matériaux de Strasbourg*, 2004, ICPMS.
15. Riviere, J.C.M., S., *Hanbook of Surface and Interface Analysis; Method for Problem-Solving*. 2009, Boca Raton, FL: CRC Press.
16. Maskery, I., C. Burrows, M. Walker, R.P. Singh, G. Balakrishnan, J.A. Duffy, and G.R. Bell, *Bulk crystal growth and surface preparation of NiSb, MnSb, and NiMnSb*. J. Vac. Sci. Technol. B, 2016. **34**(4).
17. Egerton, R.F., *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*. 2011, United States of America: Springer.
18. Egerton, R.F., *Electron energy-loss spectroscopy in the TEM*. Rep. Prog. Phys., 2009. **72**(1).
19. Bard, A.J.F., L. R., *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2<sup>nd</sup> edition. 2001, United States of America: John Wiley and sons, inc.
20. Sacco, A., *Electrochemical impedance spectroscopy: Fundamentals and application in dye-sensitized solar cells*. Renew. Sust. Energ. Rev., 2017. **79**: p. 814-829.
21. Twente/WisseQ, University of Twente., Logiciel, *Equivalent circuit for Windows*. 1985-2011.

## Chapitre 3 – Substitutions réfléchies dans

### $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16}\text{Ta}_{3/4}\text{M}_{1/4}\text{O}_3$ (M=Zr, Hf)

Comme expliqué à la fin du chapitre 1, les électrolytes pérovskites LSTZ et LSTH ont correspondent aux compositions de départ du présent travail de maîtrise. Comme il a été démontré que les substitutions ioniques sont efficaces dans la modulation des propriétés électrochimiques de ces familles d'électrolytes, le présent chapitre a pour but d'exposer les principes de base de chimie du solide sur lesquels nous nous sommes appuyés pour tenter différentes substitutions, ainsi que les principaux résultats de ces essais.

Les substitutions sont donc un vecteur important dans la modulation des propriétés de conductivité ionique et électronique, de stabilité chimique et électrochimique, de température de frittage et de stabilité à l'air ambiant. Pour qu'une substitution soit fructueuse, il importe 1) d'analyser la structure spécifique de la phase en question, soit  $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16}\text{Ta}_{3/4}\text{M}_{1/4}\text{O}_3$  (M=Zr, Hf) 2) de connaître les facteurs influençant la conduction ionique dans le type de cristal étudié, la pérovskite, pour finalement 3) évaluer les atomes qui pourront possiblement jouer le rôle de substituant selon leur caractéristiques spécifiques dans les coordinences requises.

### 3.1 – Données structurales

La détermination du positionnement des ions lithium dans les électrolytes solides est cruciale lorsqu'il s'agit d'évaluer le mécanisme de conduction ionique pour ensuite en moduler les propriétés de conduction. La technique de diffractions des rayons X ne permet cependant pas de positionner les ions de lithium dans les cristaux, car ces atomes, étant donné leur faible nombre d'électrons, ne diffractent que très faiblement. De surcroît, le fait même d'évaluer le positionnement du lithium dans un conducteur ionique peut s'avérer infructueux, particulièrement s'il existe un certain niveau de désordre dans le réseau cristallin. Malgré le plus haut niveau de résolution de la technique de diffraction des rayons X synchrotron, la technique de diffraction des neutrons est typiquement la seule technique permettant précisément de situer le positionnement des ions lithium.

Comme ces techniques sont peu disponibles, les travaux de Brant et al. ont servi de base à la présente étude. En combinant la diffraction des rayons X par synchrotron et la diffraction des neutrons, Brant et al. ont déterminé précisément la structure de la pérovskite cubique  $\text{Li}_{0.18}\text{Sr}_{0.66}\text{Ti}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ , de groupe d'espace  $Pm-3m$ . Nous avons donc posé l'hypothèse que  $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16}\text{Ta}_{3/4}\text{M}_{1/4}\text{O}_3$  (M=Zr, Hf), aussi une pérovskite cubique de groupe d'espace  $Pm-3m$ , présente une structure analogue, donc que les coordonnées atomiques du lithium, des atomes A (Sr) et des atomes B (Ti/Nb et Ta/Zr/Hf) seront correspondantes pour une pérovskite cubique de formule  $\text{LiABO}_3$ . Les coordonnées atomiques pour  $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16}\text{Ta}_{3/4}\text{M}_{1/4}\text{O}_3$  (M=Zr, Hf) sont rapportées dans le tableau II. La structure de  $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16}\text{Ta}_{3/4}\text{M}_{1/4}\text{O}_3$  (M=Zr, Hf) est représentée dans la figure 20.

Tableau II. Coordonnées atomiques et déplacements isotropiques assumés pour la pérovskite  $Pm-3m$   $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16}\text{Ta}_{3/4}\text{M}_{1/4}\text{O}_3$  (M=Zr, Hf) [1]

Atome	Site	x	y	z	Occ.
<b>Li</b>	3c	0.5	0.5	0	0.125
<b>Sr</b>	1b	0.5	0.5	0.5	0.4375
<b>Ta</b>	1a	0	0	0	0.75
<b>Zr/Hf</b>	1a	0	0	0	0.25
<b>O</b>	3d	0.5	0	0	1



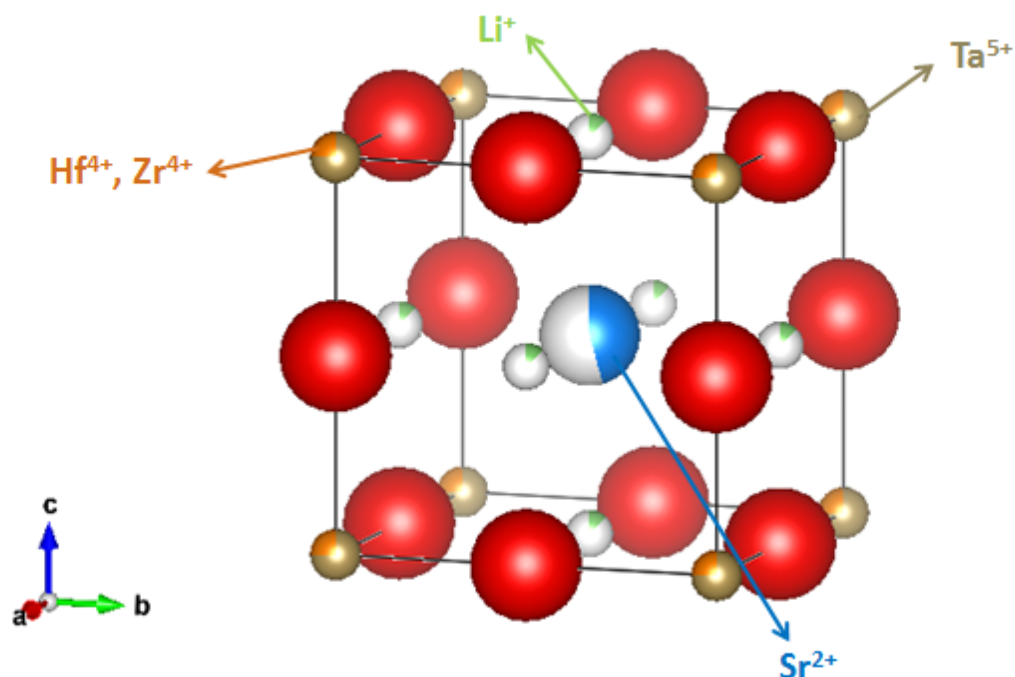


Figure 20. Schéma de la maille de  $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16}\text{Ta}_{3/4}\text{M}_{1/4}\text{O}_3$  (M= Zr, Hf), considérée analogue à  $\text{Li}_{0.18}\text{Sr}_{0.66}\text{Ti}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ , selon l'étude de Brant et al.

Les atomes de lithium sont donc situés sur leur propre site, entourés de quatre atomes d'oxygène (IV), les atomes de strontium (cations des sites A) ont une coordinence XII et les atomes de tantale, zirconium et hafnium (cations des sites B) partagent donc un site octaédrique (VI) [1]. Les tailles des ions formant la charpente des fenêtres de conduction, rapportées dans le tableau III, incluant l'oxygène, déterminent la taille de l'ouverture permettant le passage du lithium.

Tableau III. Rayons ioniques des atomes dans  $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16}\text{Ta}_{3/4}\text{M}_{1/4}\text{O}_3$  (M=Zr, Hf)

Ion	Coordinance	Rayon ionique / Å [2]
$\text{Li}^+$	IV	0.590
$\text{Sr}^{2+}$	XII	1.44
$\text{Zr}^{4+}$	VI	0.72
$\text{Hf}^{4+}$	VI	0.71
$\text{Ta}^{5+}$	VI	0.64

Avec une hypothèse solide et claire de la structure de  $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16}\text{Ta}_{3/4}\text{M}_{1/4}\text{O}_3$  (M= Zr, Hf), il est maintenant possible de se pencher sur le mécanisme du mouvement du lithium de ce conducteur ionique.

### 3.2 – Facteurs influençant la conductivité ionique dans les pérovskites et stratégies de substitution

Étant donné la haute conductivité ionique des pérovskites à température ambiante, ces phases ont fait l'objet de plusieurs études et hypothèses mécanistiques. Pour le présent travail, les stratégies de substitutions ont été développées afin de modifier les propriétés structurales des phases, ce qui influencera de facto la conductivité ionique.

De manière générale, la quantité de lacunes, la concentration du porteur de charge, la taille des fenêtres de conduction (*bottlenecks*) et la nature des cations des sites B dans la pérovskite  $\text{LiABO}_3$  sont parmi les facteurs les plus souvent avancés pour expliquer les variations de conductivité ionique dans les pérovskites [3].

### 3.2.1 – Stratégies de substitution sur le site A

Les sites A sont situés au centre des mailles cubiques de la pérovskite  $\text{LiABO}_3$ . Comme mentionné dans la section 1.6.4.1, lors du mouvement ionique, les porteurs de charge sautent de leur site au prochain site libre (lacune). L'augmentation de la quantité de lacunes dans la phase a donc typiquement pour effet d'augmenter la conductivité ionique jusqu'à ce que la concentration en ions lithium soit trop faible et qu'elle diminue de nouveau. Il importe donc d'optimiser le ratio de concentration de lacune/ $\text{Li}^+$  afin qu'il y ait suffisamment de site libres et de porteurs de charge. Dans le cas de  $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16}\text{Ta}_{3/4}\text{M}_{1/4}\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ ), le nombre de lacunes peut être augmenté en substituant une partie du lithium (charge +1) par un atome aliovalent qui se positionnera au site A (même site que  $\text{Sr}^{2+}$ ). La quantité de lithium substitué doit cependant être relativement faible, étant donné qu'il faut chercher à garder une haute concentration de porteurs de charge.

Ainsi, le calcium a été considéré comme substituant au lithium et au strontium étant donné qu'il est stable dans son état d'oxydation II et qu'il présente un rayon ionique de 1,34 Å, soit légèrement inférieur à  $\text{Sr}^{2+}$  (1,44 Å) en coordinence XII. Ainsi, en substituant une partie du lithium et du strontium par du calcium, nous visons à augmenter le nombre de lacunes tout en diminuant le volume occupé par les cations A. Nous considérons que le calcium se positionnera exclusivement au site A, car il n'admet pas de coordinence IV, donc il ne se positionnera pas sur le site du lithium, et présente un rayon ionique de 1,00 Å en environnement octaédrique, ce qui est très éloigné des rayons ioniques des cations de site B (de 0,64 Å à 0,72 Å), et donc non favorable à son incorporation aux sites B.

### 3.2.2 – Stratégies de substitution sur le site B

Les sites B sont situés aux six coins des mailles cubiques de la pérovskite  $\text{LiABO}_3$ . La géométrie des fenêtres de conduction est influencée en grande partie par les atomes formant la

charpente de la maille, soit les atomes B (Ta, Zr et Hf). Si des atomes B présentant de grands rayons ioniques vont typiquement mener à des mailles cristallines avec de plus grands paramètres de maille, ils peuvent aussi obstruer la fenêtre de conduction par leur grande taille et ne garantissent donc pas une meilleure mobilité ionique. Le meilleur choix d'atomes B repose en fait dans la géométrie de l'octaèdre qu'il forme avec les oxygènes. En effet, les cations d<sup>0</sup> comme Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV), Nb(V), Ta(V) présentent un octaèdre BO<sub>6</sub> distordu auquel sont attribuées une variation de la taille des fenêtres dans les mailles et une distribution non-uniforme des cations A, qui contribuent à l'augmentation de la conductivité ionique. Pour ces raisons, suite à l'optimisation de la substitution du cation A avec M=Zr, d'autres cations B ont été substitués dans Li<sub>3/8</sub>Sr<sub>7/16</sub>Ta<sub>3/4</sub>M<sub>1/4</sub>O<sub>3</sub> (M= Zr, Hf).

Quatre types de cations B ont été exploités et combinés; Zr(IV), Hf(IV), Nb(V), Ta(V). Ti(IV) et V(V) n'ont pas été considérés, étant donné qu'ils se réduisent à des potentiels relativement élevés vs. Li<sup>+</sup>/Li.

Les substitutions systématiques des sites A et B qui ont mené à l'obtention de la composition Li<sub>0,344</sub>Sr<sub>0,433</sub>Ca<sub>0,02</sub>Ta<sub>3/4</sub>M<sub>1/4</sub>O<sub>3</sub> (M= Zr, Hf), qui a démontré la plus haute conductivité et dont fait l'objet l'article du chapitre 4, sont étayées dans la section 3.3.

### 3.3 – Essais de substitution

Le tableau IV fait état des différentes substitutions effectuées expérimentalement sur Li<sub>3/8</sub>Sr<sub>7/16</sub>Ta<sub>3/4</sub>M<sub>1/4</sub>O<sub>3</sub> (M= Zr, Hf). Les compositions a) à e) contiennent des taux constants de lithium (0.375), tantale (0.75) et zirconium (0.25). Dans la composition a), le strontium a été complètement substitué par du calcium, et les compositions b) à e) contiennent des taux plus faibles de calcium (0.1 à 0.025).

Tableau IV. Compositions nominales visées des différents essais de substitution du lithium et du strontium par du calcium et du tantale par du niobium

	<b>Li<sup>+</sup></b>	<b>Sr<sup>2+</sup></b>	<b>Ca<sup>2+</sup></b>	<b>Ta<sup>5+</sup></b>	<b>Nb<sup>5+</sup></b>	<b>Zr<sup>4+</sup></b>	<b>Hf<sup>4+</sup></b>
<b>a)</b>	0.375		0.4375	0.75		0.25	
<b>b)</b>	0.375	0.3375	0.1	0.75		0.25	
<b>c)</b>	0.375	0.3675	0.07	0.75		0.25	
<b>d)</b>	0.375	0.3875	0.05	0.75		0.25	
<b>e)</b>	0.375	0.4125	0.025	0.75		0.25	
<b>f)</b>	0.284	0.433	0.05	0.75		0.25	
<b>g)</b>	0.324	0.433	0.03	0.75			0.25
<b>h)</b>	0.344	0.433	0.02	0.75		0.25	
<b>i)</b>	0.364	0.433	0.01	0.75		0.25	
<b>j)</b>	0.344	0.453		0.75			0.25
<b>k)</b>	0.344	0.433	0.02		0.75	0.25	
<b>l)</b>	0.344	0.433	0.02		0.75	0.25	

La figure 21 montre les diffractogrammes des phases a) à e). Toutes les compositions de b) à e) présentent des phases secondaires, notamment du LiTaO<sub>3</sub>, un mauvais conducteur ionique. La présence de LiTaO<sub>3</sub> a systématiquement causé une haute résistance au joint de grain et de manière générale, seules les compositions (b, c et e) qui ont présenté des diagrammes de poudre (rayons X) avec peu de phases secondaires ont été soumises à une mesure de la conductivité ionique par spectroscopie d'impédance électrochimique.

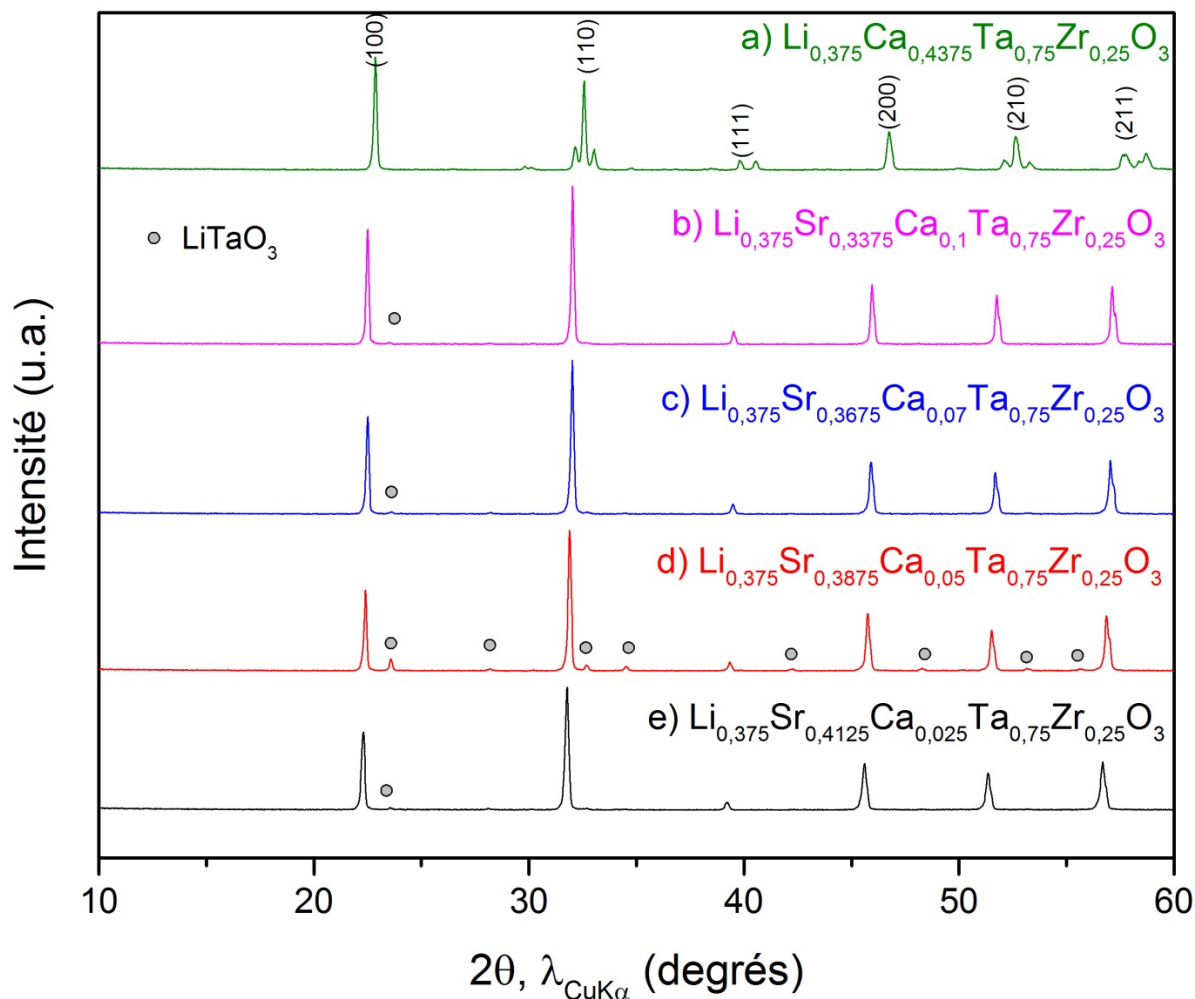


Figure 21. Effet de la substitution du strontium en partie ou en totalité par du calcium dans  $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16}\text{Ta}_{3/4}\text{Zr}_{1/4}\text{O}_3$  pour un taux de lithium constant sur la pureté de la phase évaluée par diffraction des rayons X. Les indices de Miller des plans cristallins de la phase principale sont indiqués dans le haut de la figure. Les pics attribuables à la phase secondaire  $\text{LiTaO}_3$  sont indiqués par des cercles.

Par spectroscopie d'impédance (figure 22), il a été déterminé que la substitution à faible taux de calcium réduisait la résistivité du matériau, la conductivité ionique totale maximale ayant été atteinte pour  $\text{Li}_{0,375}\text{Sr}_{0,4125}\text{Ca}_{0,025}\text{Ta}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_3$ , soit  $1.09 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  à

30°C. La composition aux joints de grains de ces matériaux n'est pas totalement élucidée, ce qui devra être réalisé avant de poser des hypothèses sur l'influence du taux de calcium sur la conductivité au GB. Cependant, en considérant les données structurales de la maille posées en hypothèse, la diminution de la conductivité ionique des grains avec l'augmentation du taux de calcium peut être en partie expliquée par la réduction du paramètre de maille (tableau V). En effet, la réduction du paramètre de maille implique typiquement une réduction de la taille de la fenêtre de conduction.

Il est important de noter que tous les spectres d'impédance présentés dans les chapitres 3 et 4 sont normalisés en fonction des dimensions géométriques des pastilles d'électrolytes synthétisés. Étant donné cette normalisation, les spectres peuvent être comparés qualitativement directement. En d'autres termes, ce type de représentation permet d'affirmer qu'une composition qui présente un diagramme de Nyquist ( $R_G + R_{GB}$ ) moins large qu'une autre composition est moins résistive (plus conductrice ionique). Ainsi, cette représentation est efficace pour une comparaison qualitative, qui est adéquate dans un cas comme dans cette section de la présente étude, où l'on a cherché à ne retenir que la meilleure composition parmi celles qui sont comparées. Donc, pour chaque série de compositions comparées, nous ne retenons que la composition dont la largeur  $R_G + R_{GB}$  était la plus petite pour une étude plus approfondie, qui est rapportée dans le chapitre 4.

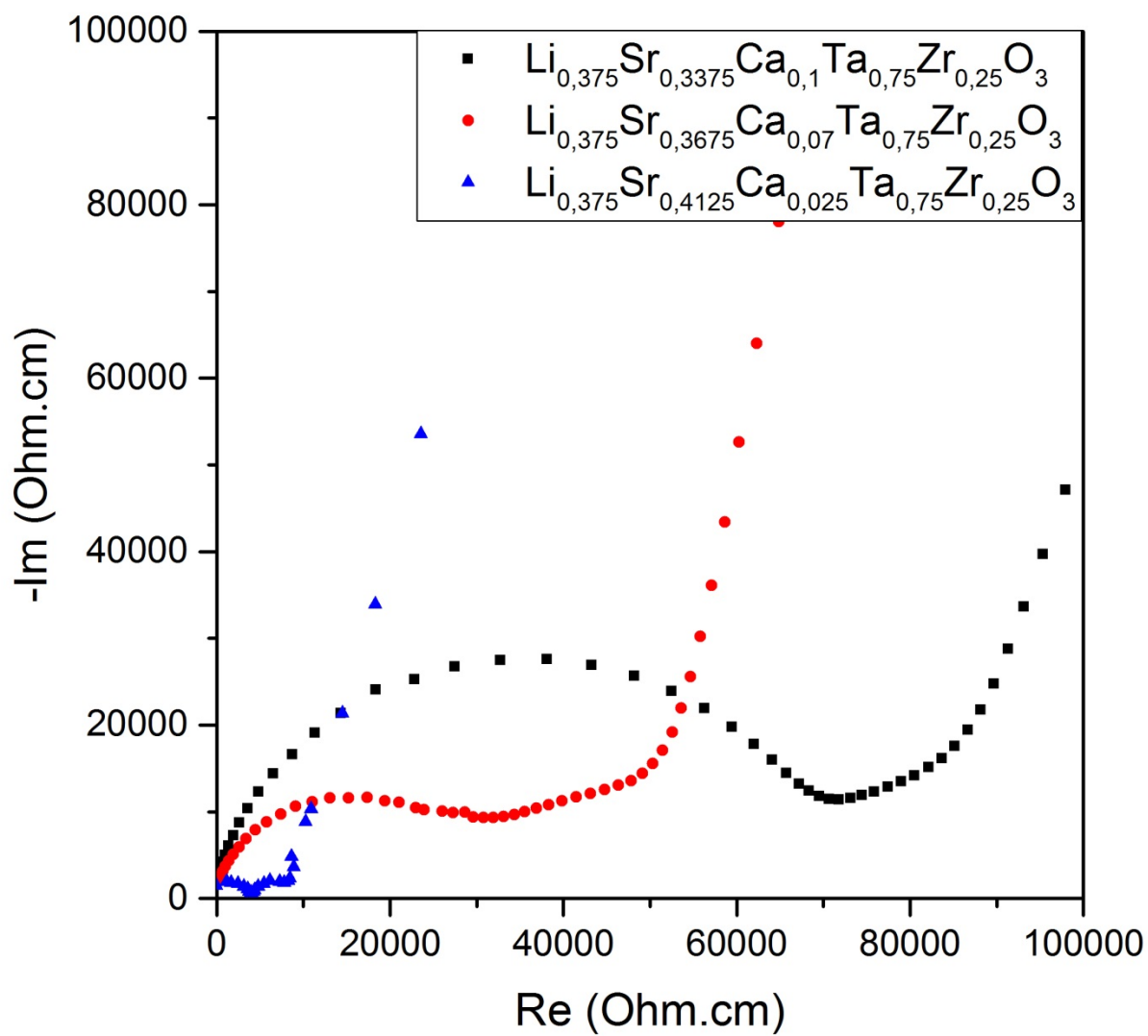


Figure 22. Diagrammes de Nyquist obtenus à 30°C pour les compositions b) ( $\square$ ), c) ( $\bullet$ ) et e) ( $\blacktriangle$ )



Tableau V. Effet du taux de substitution du strontium par le calcium sur le paramètre de maille dans  $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16}\text{Ta}_{3/4}\text{Zr}_{1/4}\text{O}_3$

Composition	Paramètre de maille / Å	Ordre de grandeur de la conductivité ionique totale / $\text{Scm}^{-1}$
$\text{Li}_{0.375}\text{Sr}_{0.3375}\text{Ca}_{0.1}\text{Ta}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$	3.944(2)	$10^{-4}$
$\text{Li}_{0.375}\text{Sr}_{0.3675}\text{Ca}_{0.07}\text{Ta}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$	3.952(8)	$10^{-5}$
$\text{Li}_{0.375}\text{Sr}_{0.4125}\text{Ca}_{0.025}\text{Ta}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$	3.971(0)	$10^{-5}$

Comme la conductivité ionique maximale obtenue est cependant relativement faible, les compositions f) à j) (tableau IV) ont été formulées avec l'objectif d'augmenter le taux de lacunes sur le site du lithium. La figure 23 montre les diagrammes de poudre (rayons X) de ces compositions. La diminution du taux de lithium via l'augmentation du taux de cations A a mené à la diminution considérable de la quantité de phases secondaires, la composition i), soit celle qui contient le plus de lithium, étant celle qui présente la plus grande proportion de phases secondaires. Comme le montrent les résultats du tableau VI, le paramètre de maille tend à diminuer avec l'augmentation du taux de calcium dans la maille.

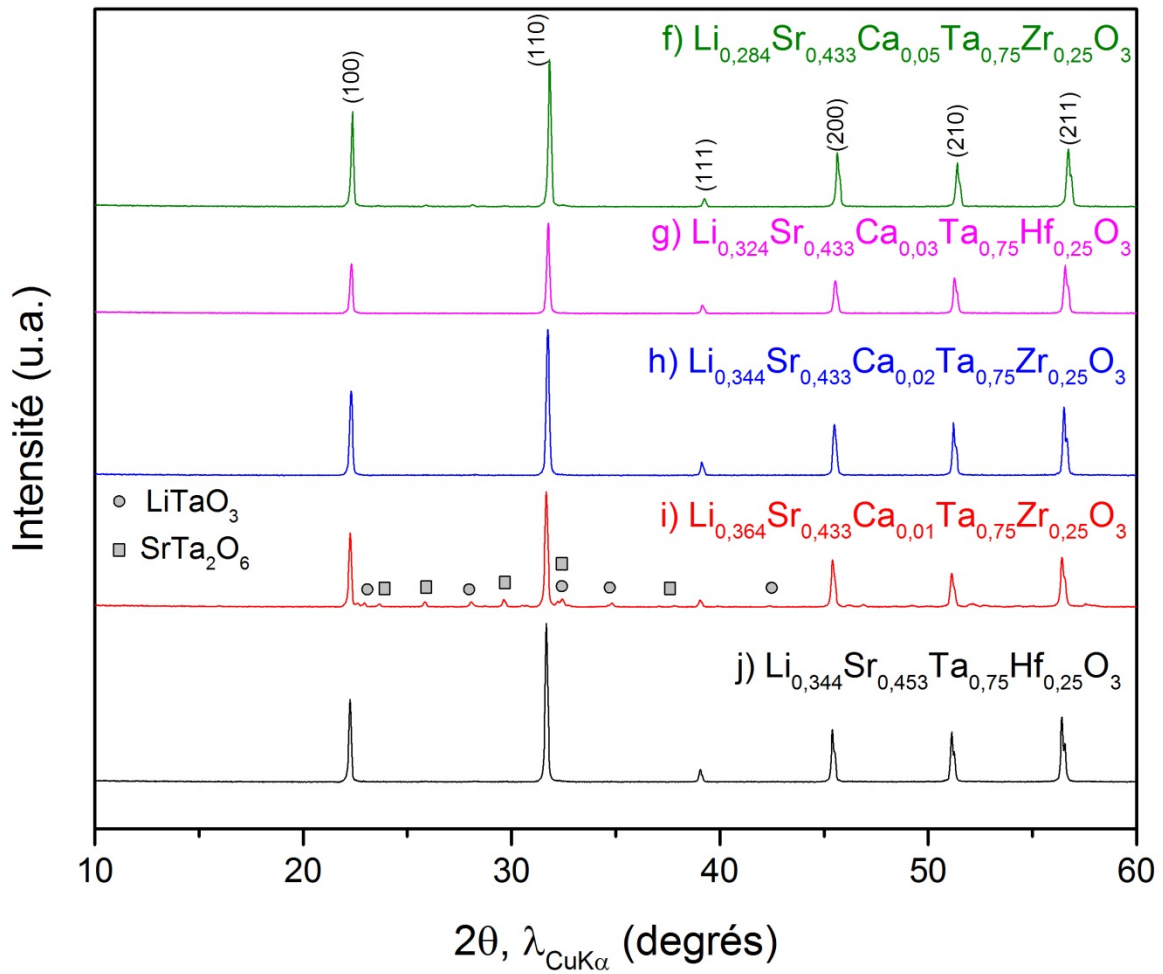


Figure 23. Effet de la substitution du lithium strontium en partie ou en totalité par du calcium dans  $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16}\text{Ta}_{3/4}\text{M}_{1/4}\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ ) sur la pureté de la phase évaluée par diffraction des rayons X. Les indices de Miller des plans cristallins de la phase principale sont indiqués dans le haut de la figure. Les pics attribuables aux phases secondaires  $\text{LiTaO}_3$  et  $\text{SrTa}_2\text{O}_6$  sont indiqués respectivement par des cercles et des carrés.

Tableau VI. Effet du taux de substitution du lithium et du strontium par le calcium sur le paramètre de maille dans  $\text{Li}_x\text{Sr}_y\text{Ta}_{3/4}\text{M}_{1/4}\text{O}_3$  (M=Zr, Hf)

Composition	Paramètre de maille / Å
$\text{Li}_{0.284}\text{Sr}_{0.433}\text{Ca}_{0.05}\text{Ta}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$	3.971(6)
$\text{Li}_{0.324}\text{Sr}_{0.433}\text{Ca}_{0.03}\text{Ta}_{0.75}\text{Hf}_{0.25}\text{O}_3$	3.980(6)
$\text{Li}_{0.344}\text{Sr}_{0.433}\text{Ca}_{0.02}\text{Ta}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$	3.986(4)
$\text{Li}_{0.344}\text{Sr}_{0.453}\text{Ta}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$	3.990(9)

La conductivité ionique à 30°C a été évaluée par spectroscopie d'impédance électrochimique et rapportée à la figure 23 pour les phases f), g), h) et j). Les compositions a) à e) ayant déjà démontré que de plus faibles taux de calcium avantagent la mobilité ionique, il fallait ensuite déterminer le meilleur ratio lacunes/ $\text{Li}^+$  dans la composition. Ainsi, nous avons déterminé que  $\text{Li}_{0.344}\text{Sr}_{0.433}\text{Ca}_{0.02}\text{Ta}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$  était la composition présentant la meilleure conductivité ionique, soit  $3.42 \times 10^{-4}$  S/cm à 30°C. Les plus hautes résistivités des compositions peuvent être expliquées à la fois par la plus faible quantité de lithium et par le plus petit paramètre de maille. La substitution du  $\text{Zr}^{4+}$  par  $\text{Hf}^{4+}$  ne semble pas modifier la tendance, qui semble donc être dictée par le ratio lacunes/ $\text{Li}^+$  majoritairement. L'article du chapitre 4 présente avec plus de profondeur l'effet de la substitution du  $\text{Zr}^{4+}$  par  $\text{Hf}^{4+}$  pour une même composition.

De manière intéressante, le diagramme de Nyquist de la figure 24 démontre aussi que les compositions h) et j) ne sont pas équivalentes au niveau de la conductivité ionique dans le grain, c'est-à-dire que pour une quantité fixe de lacunes et de cations A, soit 0.453, la phase présente une meilleure conductivité ionique lorsqu'elle contient 0.02 cations de calcium que lorsque tous ses cations A sont du strontium, malgré le plus petit paramètre de maille de  $\text{Li}_{0.344}\text{Sr}_{0.433}\text{Ca}_{0.02}\text{Ta}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$  (3.986(4) Å) par rapport à  $\text{Li}_{0.344}\text{Sr}_{0.453}\text{Ta}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$  (3.990(9) Å).

Å). Cette différence peut être attribuable au rayon ionique inférieur du  $\text{Ca}^{2+}$  en coordinence XII (1.34 Å) par rapport au  $\text{Sr}^{2+}$  en même environnement (1.44 Å). Il est possible ainsi que le calcium de rayon ionique inférieur bloque moins de chemins de conduction, ou qu'il permette un réarrangement des cations A, ce qui pourrait être éventuellement démontré par simulation de dynamique moléculaire par la théorie des valences de liens (*bond valence sum*). La figure 24 montre aussi que la variation du taux de calcium influence la conductivité ionique aux joints de grains. Cependant, les différentes compositions aux joints de grains n'ont pas été déterminées en fonction des différentes compositions nominales, ce qui devra être fait si des hypothèses sur les mécanismes de conduction aux joints de grains doivent être posées.

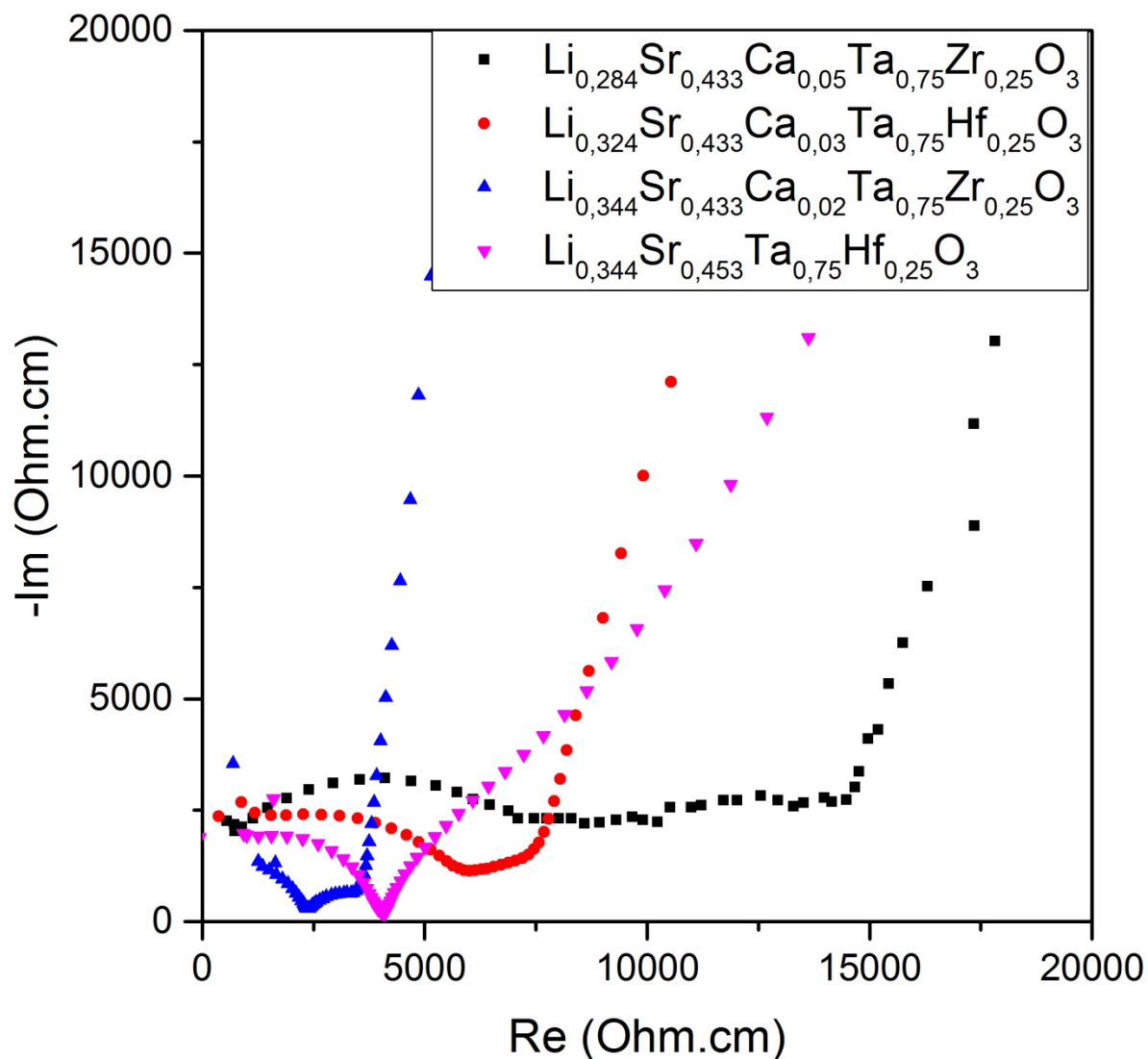


Figure 24. Diagrammes de Nyquist obtenus à 30°C pour les compositions f)  $\square$ , g)  $\circ$ , h)  $\triangle$  et j)  $\nabla$

La substitution du  $\text{Ta}^{5+}$  par  $\text{Nb}^{5+}$  dans la composition nominale  $\text{Li}_{0,344}\text{Sr}_{0,433}\text{Ca}_{0,02}\text{Ta}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_3$  a causé la fonte du matériau lors du traitement thermique à 1300°C, et n'a pas généré de phase sans impureté pour des traitements thermiques de 10 heures à 1250°C et à 1200°C (figure 25).

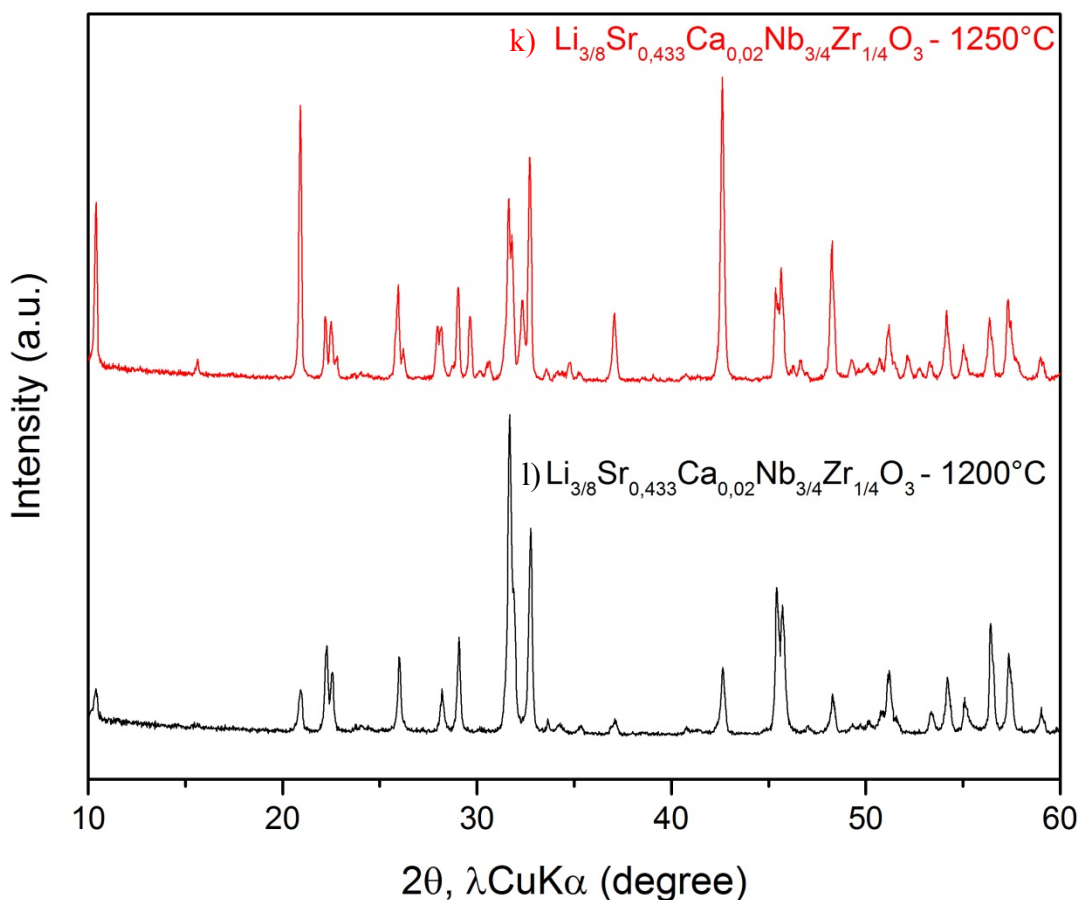


Figure 25. Diffractogrammes rayons X des échantillons pour une composition nominale de  $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{0.433}\text{Ca}_{0.02}\text{Nb}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$  pour une traitement thermique à 1250°C (rouge) et 1200°C (noir)

La composition qui présentait une conductivité ionique totale supérieure parmi cette famille de composés était donc  $\text{Li}_{0.344}\text{Sr}_{0.433}\text{Ca}_{0.02}\text{Ta}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$ . Cette composition ainsi que son analogue substitué  $\text{Li}_{0.344}\text{Sr}_{0.433}\text{Ca}_{0.02}\text{Ta}_{0.75}\text{Hf}_{0.25}\text{O}_3$  ont donc fait l'objet de plus amples travaux, qui ont été soumis dans le journal *ACS Materials & Interfaces*.

## Références

1. Brant, W.R., S. Schmid, A. Kuhn, J. Hester, M. Avdeev, M. Sale, and Q.F. Gu, *Rapid Lithium Insertion and Location of Mobile Lithium in the Defect Perovskite  $\text{Li}_{0.18}\text{Sr}_{0.66}\text{Ti}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$* . Chemphyschem, 2012. **13**(9): p. 2293-2296.
2. Shannon, R.D., *Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides*. Acta Cryst., 1976. **A 32**: p. 751-767.
3. Stramare, S., V. Thangadurai, and W. Weppner, *Lithium lanthanum titanates: A review*. Chem. Mater., 2003. **15**(21): p. 3974-3990.

## Chapitre 4 – La substitution au calcium pour améliorer la conductivité ionique totale de l'électrolyte pérovskite

### $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16}\text{Ta}_{3/4}\text{M}_{1/4}\text{O}_3$ (M= Zr, Hf)

Nous présentons ici notre nouvelle composition d'électrolyte solide pérovskite substitué au calcium,  $\text{Li}_{0,344}\text{Sr}_{0,433}\text{Ca}_{0,02}\text{Ta}_{3/4}\text{M}_{1/4}\text{O}_3$  (M= Zr, Hf), que nous avons comparé avec  $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16}\text{Ta}_{3/4}\text{M}_{1/4}\text{O}_3$ . Les quatre composés ont été synthétisés via la même procédure en voie solide et étudiés par diffraction des rayons X et spectroscopie d'impédance électrochimique. Les phases substituées au calcium (Ca-sub.) ont montré une plus grande conductivité ionique totale que leurs analogues non-substituées  $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16}\text{Ta}_{3/4}\text{Zr}_{1/4}\text{O}_3$  (LSTZ) et  $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16}\text{Ta}_{3/4}\text{Hf}_{1/4}\text{O}_3$  (LSTH) avec notre méthode de synthèse. Des conductivités ioniques totales élevées de  $3.4 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  ( $E_A=0.37\text{eV}$ ) et  $5.2 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  ( $E_A=0.43\text{eV}$ ) à  $30^\circ\text{C}$  ont été atteintes respectivement pour LSTZ/Ca-sub. et LSTH/Ca-sub. et la conductivité ionique du grain et du joint de grain ont été toutes deux augmentées par rapport aux phases non-substituées. Des mesures en EDX et en EELS ont démontré la formation d'une phase intermédiaire au joint de grain, qui semble formée de strontium, de calcium, d'oxygène et de lithium. L'augmentation de la conductivité ionique totale est attribuée à la présence de calcium dans les grains et aux joints de grains. La conductivité électronique de LSTH/Ca-sub. a été démontrée inférieure d'au moins quatre ordre de grandeur à sa conductivité ionique par polarisation potentiostatique

Les résultats présentés dans cet article ont été obtenus avec la participation de Thomas Bibienne, qui a fait du travail en amont avec différentes composition, Steeve Rousselot qui a participé à l'établissement des méthodes de mesures électrochimiques, tous deux de l'Université de Montréal. Nous avons aussi collaboré avec Xiaoming Lu et Miaofeng Chi, du Oak Ridge National Laboratory (ORNL), qui ont effectué les mesures TEM, EDX et EELS. Finalement, Mickaël Dollé, mon directeur de recherche, a supervisé tous mes travaux et coordonné la collaboration avec ORNL. Ce papier est soumis au journal *ACS Applied Energy Material*.



# Calcium substitution to improve the total ionic conductivity of $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16}\text{Ta}_{3/4}\text{M}_{1/4}\text{O}_3$ (M= Zr, Hf) perovskite-type electrolytes

*Laurence Groleau<sup>a</sup>, Thomas Bibienne<sup>a</sup>, Steeve Rousselot<sup>a</sup>, Xiaoming Liu<sup>a</sup>, Miaofang Chi<sup>a</sup> and Mickaël Dollé<sup>a\*</sup>*

<sup>a</sup> Laboratory of Chemistry and Electrochemistry of Solids, Université de Montréal, Montreal, Quebec, Canada

<sup>\*</sup> Center for Nanophase Material Sciences, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, United States of America

## ABSTRACT

We herein present a novel composition of calcium-substituted  $\text{Li}_{0.344}\text{Sr}_{0.433}\text{Ca}_{0.02}\text{Ta}_{3/4}\text{M}_{1/4}\text{O}_3$  (M= Zr, Hf) perovskite-type solid state electrolyte, which we compared with  $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16}\text{Ta}_{3/4}\text{Hf}_{1/4}\text{O}_3$ . All three compounds were synthesized via the same solid-state reaction and studied by X-ray diffraction and electrochemical impedance spectroscopy. Calcium-substituted (Ca-sub) phases showed greater Li-ion conductivity than the analogous pristine  $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16}\text{Ta}_{3/4}\text{Hf}_{1/4}\text{O}_3$  (LSTH) phase obtained with our synthesis method, and also than the previously reported  $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16}\text{Ta}_{3/4}\text{Zr}_{1/4}\text{O}_3$  (LSTZ). High total Li-ion conductivities of  $3.4 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  ( $E_a = 0.37\text{eV}$ ) and  $5.2 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  ( $E_a = 0.43\text{eV}$ ) at  $30^\circ\text{C}$  were reached respectively for LSTZ/Ca-sub and LSTH/Ca-sub, and both bulk and grain-boundary conductivities were increased in comparison to the pristine phases. Elemental analysis by Energy-Dispersive X-Ray (EDX) and Electron Energy Loss (EELS) spectroscopies of LSTH/Ca-sub showed the formation of an intermediary phase at grain boundary, which seems to contain essentially lithium, strontium, calcium, and oxygen. The results demonstrate the importance of understanding and controlling the grain boundary composition, as much as the bulk composition, to improve the total ionic conductivity of solid electrolytes.

**KEYWORDS:** solid electrolyte, perovskite, lithium ion conductivity, sintering, grain boundaries

## 1. INTRODUCTION

Lithium-ion (Li-ion) batteries already represent the main energy storage technology in most portable electronic devices, and are expected to play a crucial role in the electrification of transport, notably in the electric vehicle (EV) field and in stationary applications<sup>1-2</sup>. However, if traditional batteries with organic liquid electrolyte meet the cycle life required by the industry and end user, they are not the best ultimate choice as they face energy density limitation and may present occasional safety issues<sup>3</sup>.

Thus, All-Solid State Lithium Ion Batteries (ASSLIBs) may advantageously fulfil these last two requirements by combining the safety of a non-flammable and thermally stable solid compound with a potentially large electrochemical stability window<sup>4</sup>. Moreover, the use of a solid-state electrolyte prevents leakage, hence improving cycle-life and safety of Lithium batteries<sup>5-6</sup>. Optimally, the solid electrolyte should exhibit a high Li-ion conductivity at room temperature, negligible electronic conductivity, a large electrochemical stability window and chemical stability towards electrode materials (in particular during the sintering process of the whole cell). Besides, ideally, the candidate solid-electrolyte materials should be relatively low cost, environmentally benign and easy to produce at an industrial scale.

Several families of compounds have already been largely studied in that field. For instance, lithium phosphorous oxy-nitride (LiPON) type materials have shown low Li-ion conductivity of around  $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ <sup>7</sup>. Sulfide-based electrolytes have shown high Li-ion conductivity of  $10^{-4}$  to  $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ , but poor chemical stability in humid air, generating hydrogen sulfide<sup>8-9</sup>. While

oxide-based electrolytes typically show lower Li-ion conductivity than sulfide electrolytes, they do not typically engender such a dangerous compound and are therefore considered safer.

A considerable amount of effort is currently being invested in atom substitution of pristine electrolyte compositions in order to tune some of their properties, notably Li-ion conductivity<sup>10</sup>. Amongst oxide-based materials, NaSICON-type  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  (LTP) exhibits a low ionic conductivity at room temperature of around  $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ <sup>11</sup>. Lithium concentration and mobility is significantly enhanced by the addition of aluminum in LTP;  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  (LATP) shows high bulk Li-ion conductivity of above  $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ <sup>12</sup>. However, LATP exhibits poor interfacial contact with electrode materials and electrochemical instability due to the reduction of  $\text{Ti}^{4+}$  to  $\text{Ti}^{3+}$  below 1.7V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ <sup>13</sup>. The highly conductive cubic polymorph of the garnet-type  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZO) is stabilized at room temperature by doping with aliovalent cations such as  $\text{Al}^{3+}$ <sup>14</sup>,  $\text{Ce}^{4+}$ <sup>15</sup> and  $\text{Y}^{3+}$ <sup>16</sup>. Cubic LLZO exhibits high Li-ion conductivity of  $10^{-4}$  to  $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  at room temperature (2 orders of magnitude higher than tetragonal LLZO) but contact with moisture and  $\text{CO}_2$  in ambient air leads to the formation of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , which decreases total Li-ion conductivity<sup>17-19</sup>. Recently reported antiperovskite  $\text{Li}_3\text{OX}$  ( $\text{X}=\text{Cl}$  or  $\text{Br}$ ) was rendered amorphous by solvation in water and addition of a small amount of  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  or  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Glassy  $\text{Li}_{2.99}\text{Ba}_{0.005}\text{OCl}$  exhibits high Li-ion conductivity of over  $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  at room temperature, but is unstable in humid air and upon contact with polar organic solvents<sup>20-21</sup>.

Perovskite-type oxides have previously shown interesting properties and promising improvements upon cation substitution. Bulk ionic conductivity was previously shown to increase with M ionic radii in  $\text{Li}_{0.34}\text{M}_{0.55}\text{TiO}_3$  (M ionic radii:  $\text{Sm}^{3+} < \text{Nd}^{3+} < \text{Pr}^{3+} < \text{La}^{3+}$ )<sup>22-23</sup>.

Maximum bulk ionic conductivity of  $8.9 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  at  $27^\circ\text{C}$  was reached for  $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$  (LLTO)<sup>24</sup>. However, LLTO shows a total Li-ion conductivity of  $7 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  due to high grain-boundary resistance<sup>25</sup>. Perovskite-type  $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16}\text{Ta}_{3/4}\text{Zr}_{1/4}\text{O}_3$  (LSTZ) was reported to exhibit relatively high total room temperature Li-ion conductivity of  $0.8 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ <sup>26</sup> or  $2.7 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ <sup>27</sup>. Simple substitution of zirconium by hafnium, resulting in  $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16}\text{Ta}_{3/4}\text{Hf}_{1/4}\text{O}_3$  (LSTH), yielded a total Li-ion conductivity of  $3.8 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  at room temperature<sup>28</sup>. However, minor phases such as  $\text{LiTaO}_3$  and  $\text{SrTa}_2\text{O}_6$  remained present in reported LSTZ and LSTH materials which could potentially decrease Li-ion conductivity. Both LSTZ and LSTH were reported to exhibit a restricted electrochemical stability windows of  $[1.4 - 4.5 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}]$ , which were measured by cyclic voltammetries on cells composed of Li metal counter-electrode, LSTZ or LSTH working electrode and lithium-salt in carbonate organic solvent electrolyte<sup>28</sup>.

In an effort to optimize the desired perovskite structure and to increase lithium-ion conductivity, the nominal LSTZ and LSTH compositions were herein modified via calcium substitution. The preparation of calcium-substituted (Ca-sub) LSTZ and LSTH with nominal compositions of  $\text{Li}_{0.344}\text{Sr}_{0.433}\text{Ca}_{0.02}\text{Ta}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$  (LSTZ/Ca-sub) and  $\text{Li}_{0.344}\text{Sr}_{0.433}\text{Ca}_{0.02}\text{Ta}_{0.75}\text{Hf}_{0.25}\text{O}_3$  (LSTH/Ca-sub) via a conventional solid-state reaction procedure is reported. The purity of the compounds and their conductivity are characterized according to the doping. High total Li-ion conductivities of  $3.4 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  and  $5.2 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  at  $30^\circ\text{C}$  are reached respectively for LSTZ/Ca-sub and LSTH/Ca-sub, which are more than double the conductivities obtained with LSTH/pristine and higher than the conductivity previously reported for LSTZ/pristine.

## 2. EXPERIMENTAL SECTION

LSTH/pristine, LSTH/Ca-sub and LSTZ/Ca-sub were synthesized by a solid-state reaction procedure. Stoichiometric amounts of  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  and  $\text{ZrO}_2$  or  $\text{HfO}_2$  and 10% wt. excess of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (accounting for Li loss during thermal treatments) were ground and thoroughly mixed manually using alumina mortar and pestle. The powders were then calcined in an alumina crucible at  $1100^\circ\text{C}$  for 12 h in air. After cooling to room temperature, the mixture was ground again using a high energy ball mill (SPEX Mill) and zirconia 10 mm balls and bowl for 30 minutes (ball-to-powder mass ratio = 6.5 g/g) and then pressed into a pellet (diameter = 13 mm) under a pressure of 7 tons for 30 minutes. The pellet was sintered at  $1300^\circ\text{C}$  for 10h for hafnium-based pellets and 15h for zirconium-based pellets in an alumina crucible using the powderbed technique<sup>27</sup>. Heat treatment conditions were defined in reference to previously reported LSTH ( $900^\circ\text{C}$ -6h,  $1300^\circ\text{C}$ -10h) and LSTZ ( $1100^\circ\text{C}$ -12h,  $1300^\circ\text{C}$ -15h) synthesis methods<sup>27-28</sup>.

The resulting LSTH, LSTH/Ca-sub and LSTZ/Ca-sub phases were analyzed with powder X-ray diffraction (Philips X'PERT  $\text{CuK}\alpha$  radiation, range  $2\theta = 10$ - $60^\circ$ ; step size =  $0.02^\circ$ ; time per step = 0.5 second). Pattern matching was realized with WinPLOTR<sup>29</sup> on FullProf Suite 3.0<sup>30</sup>.

The morphology of the samples was observed by JSM-7600F JEOL Scanning Electron Microscopy (SEM). The particle sizes were deduced also by SEM and confirmed by laser

diffraction measurements using an Aero dry powder disperser connected to a Mastersizer 3000 particle size analyzer.

The TEM specimen was prepared using a FEI Nova 200 dual-beam FIB instrument. EDX mapping was then conducted on a JEOL 2200FS microscope with a Bruker AXS X-Flash Si drift detector. HRTEM and EELS studies were performed on an aberration-corrected FEI Titan S 80-300 TEM/STEM equipped with a Gatan Image Filter Quantum-865 operated at 300 kV.

Ionic conductivity was evaluated between 20°C and 70°C for frequencies from 10 MHz to 0.02 Hz using the MTZ-35 Impedance Analyzer from Bio-Logic ( $V_p = 0.01V$ ). Parallel sides of the pellet were sputtered with lithium-blocking gold electrodes prior to conductivity measurements. Electronic conductivity was evaluated with a potentiostatic polarization measurement conducted with a VMP2 potentiostat from Bio-Logic (4V, 30°C) on the Au-sputtered pellet mounted in a Swagelok cell.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

The nominal compositions of LSTH/pristine, LSTH/Ca-sub and LSTZ/Ca-sub are presented in Table VII. Only 10 wt % excess of  $Li_2CO_3$  was added to the starting precursors, because the pellets were sintered while covered in powder of the same composition which avoids much of lithium loss as previously reported<sup>27</sup>. High energy milling via SPEX was found to be essential in order to force the reactivity of impurity phases that form during the first thermal

treatment ( $\text{LiTaO}_3$ ,  $\text{SrTa}_2\text{O}_6$ ), and tend to remain after the final thermal treatment. These minor phases are observable in previously reported XRD patterns of  $\text{Li}_{0.375}\text{Sr}_{0.4375}\text{Ta}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$  and  $\text{Li}_{0.375}\text{Sr}_{0.4375}\text{Ta}_{0.75}\text{Hf}_{0.25}\text{O}_3$ <sup>26-28, 31</sup>.

Tableau VII. Nominal compositions of the different perovskite-type electrolytes synthesized in this work

Sample name	Nominal composition
LSTH/pristine	$\text{Li}_{0.375}\text{Sr}_{0.4375}\text{Ta}_{0.75}\text{Hf}_{0.25}\text{O}_3$
LSTH/Ca-sub	$\text{Li}_{0.344}\text{Sr}_{0.433}\text{Ca}_{0.02}\text{Ta}_{0.75}\text{Hf}_{0.25}\text{O}_3$
LSTZ/Ca-sub	$\text{Li}_{0.344}\text{Sr}_{0.433}\text{Ca}_{0.02}\text{Ta}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$

In order to investigate the role of a substituent in LSTH and LSTZ, the structure of these perovskites needs to be considered. The atomic coordinates of the similar *Pm-3m*  $\text{Li}_{0.18}\text{Sr}_{0.66}\text{Ti}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  perovskite-type electrolyte were previously obtained from synchrotron X-ray and neutron powder diffraction patterns<sup>32</sup>. According to the results obtained by Brant et al., in the  $\text{LiABO}_3$  perovskite structure ( $\text{A}=\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{B}=\text{Ta}^{5+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}/\text{Hf}^{4+}$ ), lithium is located in the 3c sites, strontium in the 1b sites while tantalum and zirconium/hafnium share the 1a sites.

The lithium conduction mechanism in perovskites is attributed mainly to bottleneck size, Li-site potential and connectivity of the conduction channels by Sr-site vacancies<sup>25</sup>. Therefore, in order to minimize the decrease of LSTH/pristine and subsequently LSTZ/pristine bottleneck size as much as possible and in an effort to increase the number of vacancies without adding large bivalent cations, a slight proportion of  $\text{Sr}^{2+}$  (1.44 Å) and  $\text{Li}^+$  (0.590 Å), respectively



0.0045 and 0.031 in the nominal LSTZ and LSTH compositions, was replaced by 0.02  $\text{Ca}^{2+}$  (1.34 Å) in the Ca-sub compounds<sup>33</sup>.

The sintered pellets of LSTH/pristine, LSTH/Ca-sub and LSTZ/Ca-sub presented a white coloration. Figure 26 shows the XRD patterns of these three different samples. The six main diffraction peaks are in agreement with the cubic perovskite phase in space group  $Pm-3m$ . For LSTH/pristine pellets, the remaining peaks are attributed to a minor phase corresponding to  $\text{LiTaO}_3$ . No other impurities were observable. Minor  $\text{LiTaO}_3$  peaks in LSTH/pristine pellets indicate that the main phase must include a slightly lower proportion of Lithium and Tantalum than expected from the nominal composition. Only the six main diffraction peaks were observed for the LSTZ/Ca-sub and LSTH/Ca-sub phases. The addition of calcium in this particular stoichiometry allows for the synthesis of a pure phase.

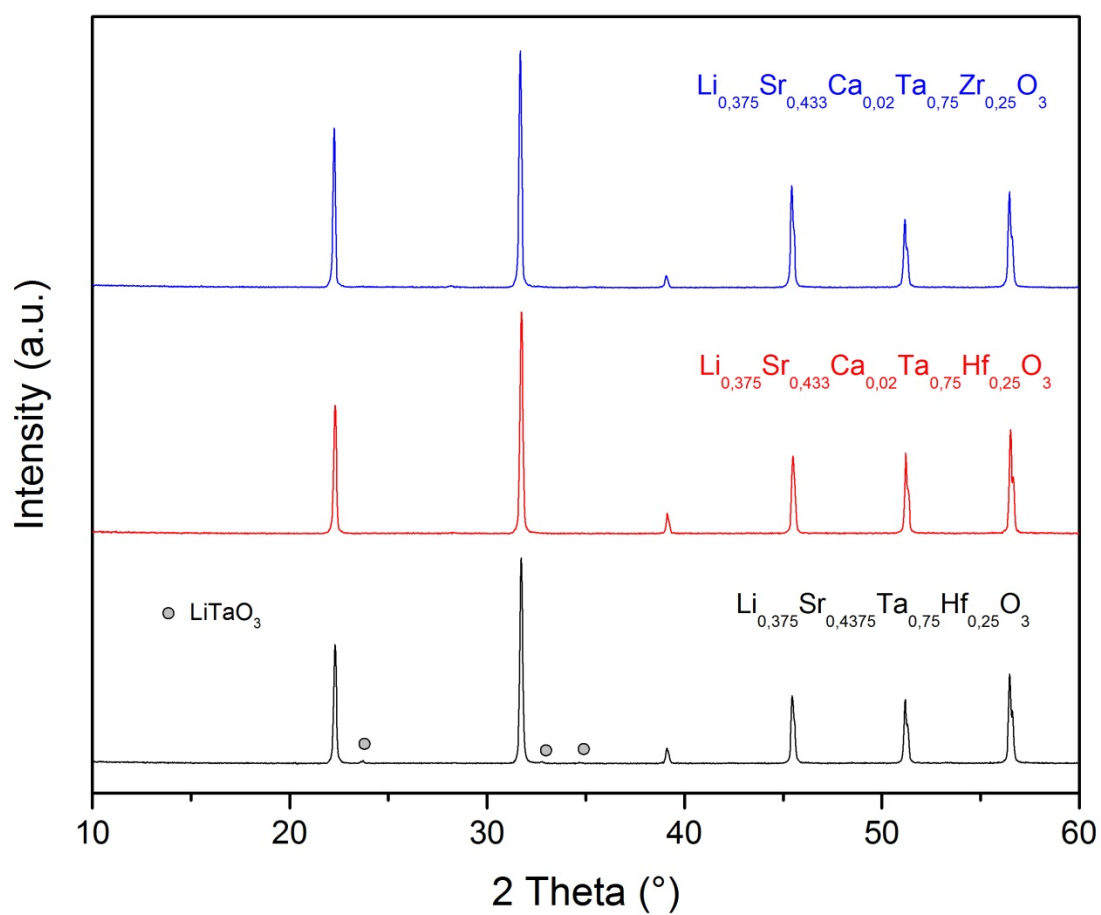


Figure 26. Powder X-ray diffractograms of the pristine LSTH and Ca-sub LSTH and LSTZ electrolytes (the peaks attributed to  $\text{LiTaO}_3$  are highlighted by circles)

Tableau VIII. Lattice parameter and compactness of the pristine LSTH and Ca-sub LSTH and LSTZ pellets

Sample name	Lattice parameter (Å)	Relative compactness (%)
LSTZ/Ca-sub	3.986	93
LSTH/pristine	3.989	95
LSTH/Ca-sub	3.985	91

For each composition, the lattice parameter was determined by pattern matching. Each parameter and the geometrical compactness are reported in Table VIII. The lattice parameters and compactness of LSTH are in agreement with previous studies<sup>26-28, 31</sup>. The cubic lattice parameters have previously been showed to decrease gradually with the increase of Ta content in both Ta/Zr and Ta/Hf lithium-strontium perovskites because Ta<sup>5+</sup> (0.64 Å) has a smaller ionic radius than Zr<sup>4+</sup> (0.72 Å) and Hf<sup>4+</sup> (0.71 Å) in octahedral environment<sup>33</sup>. Lattice parameter was evaluated to be 3.986 Å for LSTZ/Ca-sub and 3.985 Å for LSTH/Ca-sub. The decrease in lattice parameter could therefore be attributed in part by the substitution of Sr<sup>2+</sup> (1.44 Å) by Ca<sup>2+</sup> (1.34 Å). Moreover, it cannot be ruled out that the pristine phases are richer in large ions such as Sr<sup>2+</sup> and Zr<sup>4+</sup>, which is manifested by the presence of LiTaO<sub>3</sub> in the XRD patterns and then should lead to larger cell parameter than for the Ca-sub phases. All three samples showed high relative compactness, therefore a high natural sinterability.

The powder microstructure was observed by SEM on sputtered chromium samples to minimize charging. All three samples show the same microstructure, observed on the Figure 27. The micrograph shows anisotropic particle sizes about 0.2 to 2 µm and some bigger

particles, which are made of sintered small particles due to heating at high temperature. This observation is in agreement with the multimodal particle size distribution obtained by laser diffraction, which shows that 70% of the particles are below 10  $\mu\text{m}$  (45% of the particles being below 1  $\mu\text{m}$ ) while the other 30% are between 10 and 300  $\mu\text{m}$ .

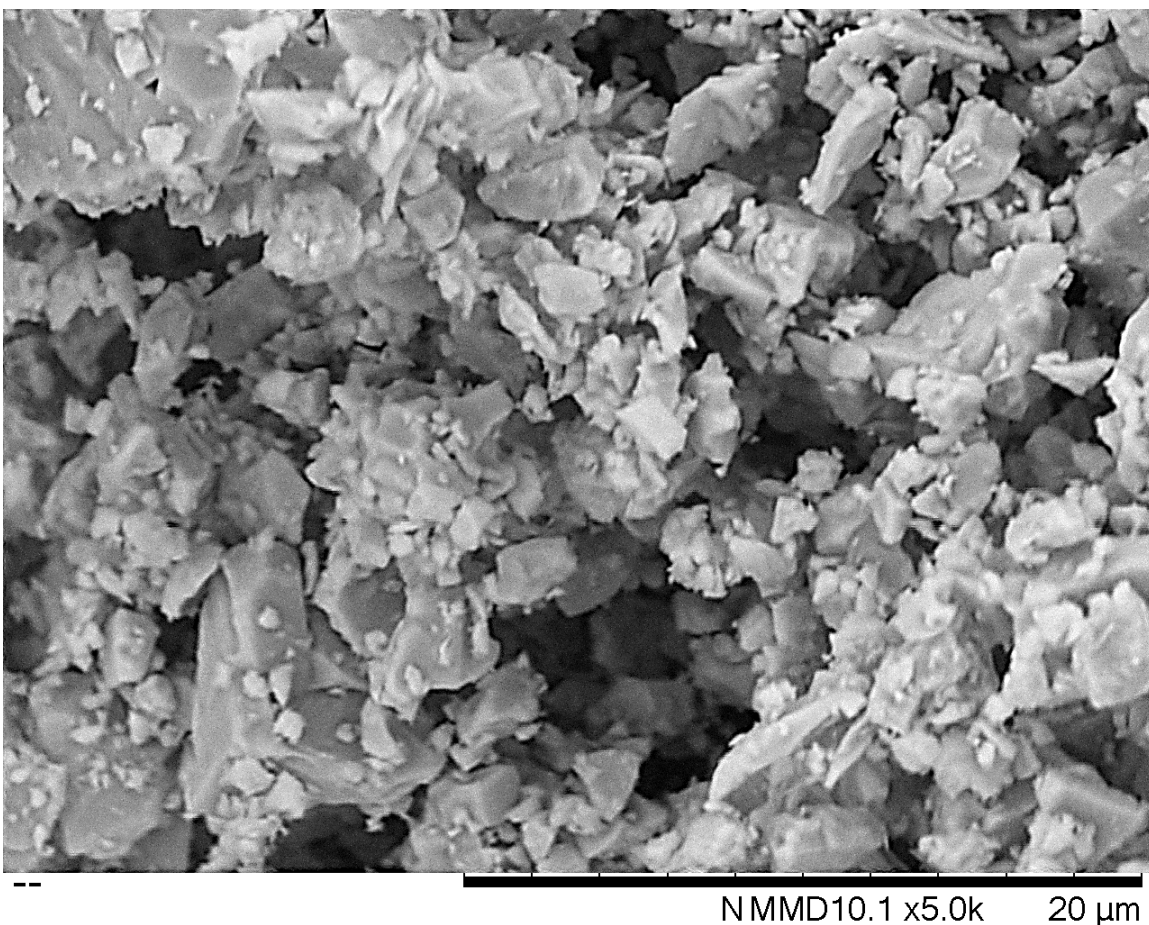


Figure 27. Scanning Electron Micrograph for LSTH/Ca-sub sample

In order to assess calcium positioning in LSTH/Ca-sub grains, EDX mapping was conducted on a slice of our pellet obtained by focused ion beam (FIB) on a section of the sample that comprised a grain-boundary (Figure 28). Elements in LSTH/Ca-sub are evenly distributed within the grains, but they are not distributed evenly in the grain-boundaries, forming bright

clusters on the EDX maps. EDX mapping shows the presence of mainly calcium and oxygen in grain-boundary region with a smaller amount of strontium. Tantalum and hafnium are not detected significantly in the grain-boundary region, and EDX mapping does not allow the evaluation of the distribution of lithium. From these results, the grain-boundary of LSTH/Ca-sub ceramic appears to be formed of calcium, oxygen, strontium (in smaller amounts) and potentially lithium in a Li-Ca-Sr-O type phase.

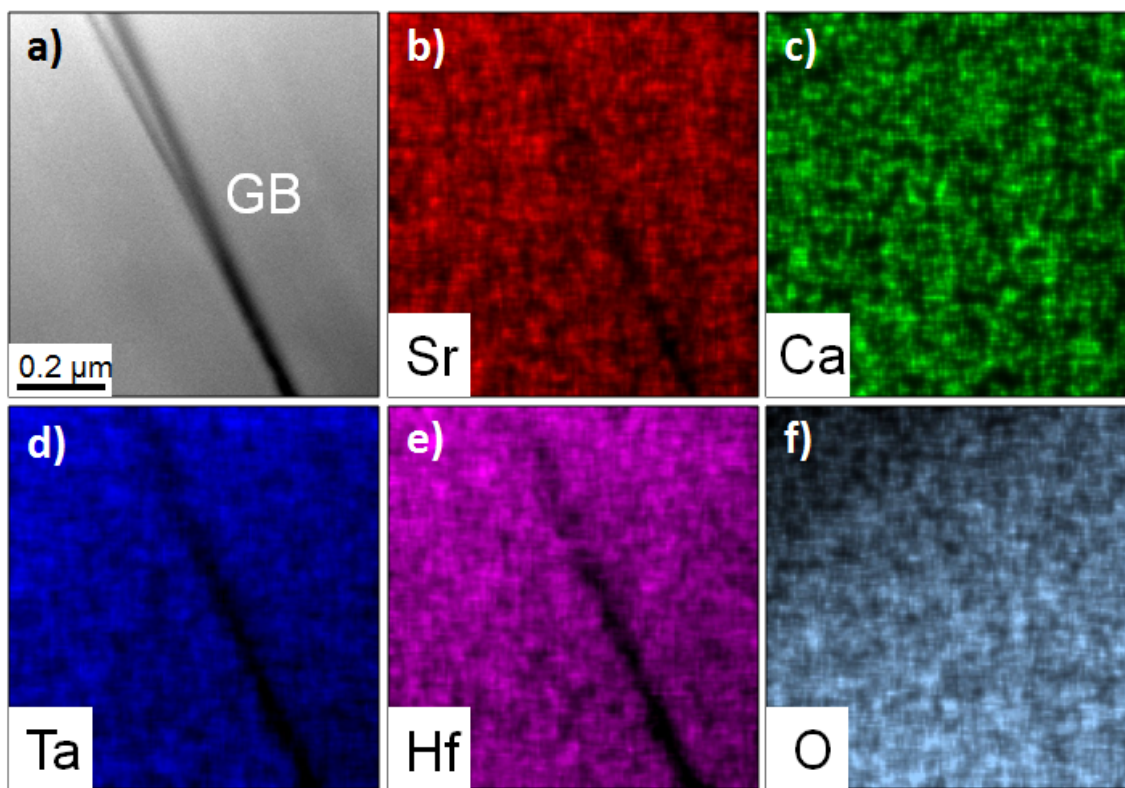


Figure 28. a) HRTEM images of the grain-boundary region and EDX mapping at grain boundary of LSTH/Ca-sub for b) Strontium, c) Calcium, d) Tantalum, e) Hafnium, f) Oxygen

Hence, electron energy loss spectroscopy (EELS) coupled to a high-resolution transmission electron microscope (HRTEM) measurements were conducted to evaluate the ratio of lithium in the grain-boundary in comparison to the grain (Figure 29). The Li *K*-edge was observed in

both the grain and grain-boundary regions for this measurement. It should be noted that calcium Ca  $M_L$ -edge is at 44 eV and could produce an interfering signal because Li  $K$ -edge is around 52 eV and therefore Li  $K$ -edge primary overlaps with the Ca  $M_L$ -edge. However, the concentration of Ca is small in the material, which suggests a weak peak intensity of Ca  $M_L$ -edge. Thus, the majority of the main peak at 52eV reported on Figure 4 should be from Li- $K$ . This result shows a slightly less Li concentration at GB compared to the grain; the Li concentration at GB is 86% of that in grain bulk according to EELS quantification. Combined with EDX results, a second phase is revealed at the GB which is most likely to be the Li-Ca-Sr-O type phase.

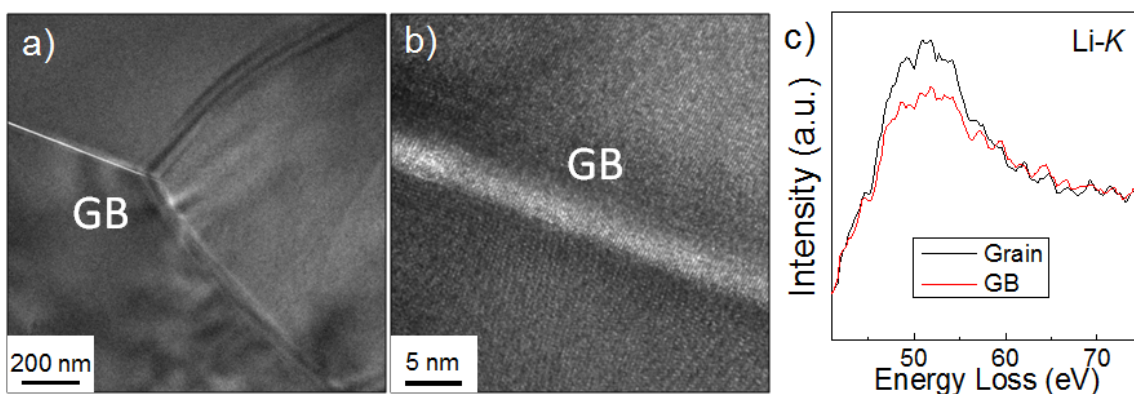


Figure 29. a) and b) HRTEM images of the grain-boundary region of LSTH/Ca-sub c) Electron energy loss spectrum in the Li-K peak region for the grain (black) and grain-boundary (red) of LSTH/Ca-sub

In order to evaluate the impact of calcium incorporation in LSTH and subsequently LSTZ on grain and grain-boundary conductivities, AC impedance spectroscopy measurements were conducted on LSTH/pristine, LSTH/Ca-sub and LSTZ/Ca-sub. All the curves display two separated semi-circles in the high/medium frequency region, followed by an inclined line. Nyquist plots were normalized to the geometrical factors of the samples and Figure 30



represents the normalized data obtained at 30°C for the 3 samples. All impedance spectra measured at different temperatures were analyzed according to the equivalent circuit showed in Figure 31. The two successive parallel circuits including a resistance (R) and a Constant Phase Element (CPE) represent the ion conduction in the bulk and grain boundary, respectively, and the last CPE accounts for the ion blocking at the gold electrodes. The fitting was carried out using the Equivalent Circuit program 4.55 by Boukamp<sup>34</sup> and the bulk, grain boundary and total conductivities were assessed at various temperatures from the Equation (26) using the corresponding resistance and the geometrical factors (L and S being the thickness and surface area of the pellet).

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{L}{S} \quad (26)$$

The corresponding Arrhenius plot for the total conductivity is represented in Figure 32. The obtained values at 30°C for the 3 samples are reported in Table IX and compared to the previously reported values for LSTZ<sup>31</sup>. It should be highlighted the reported grain boundaries conductivities were used for sake of comparison with the previous data<sup>31</sup>, and then do not correspond to the specific grain boundary conductivities, which are discussed later in this paper. As observed, LSTH/Ca-sub and LSTZ/Ca-sub display higher bulk and grain boundary conductivities, then higher total conductivity in comparison to LSTH/pristine and LSTZ.

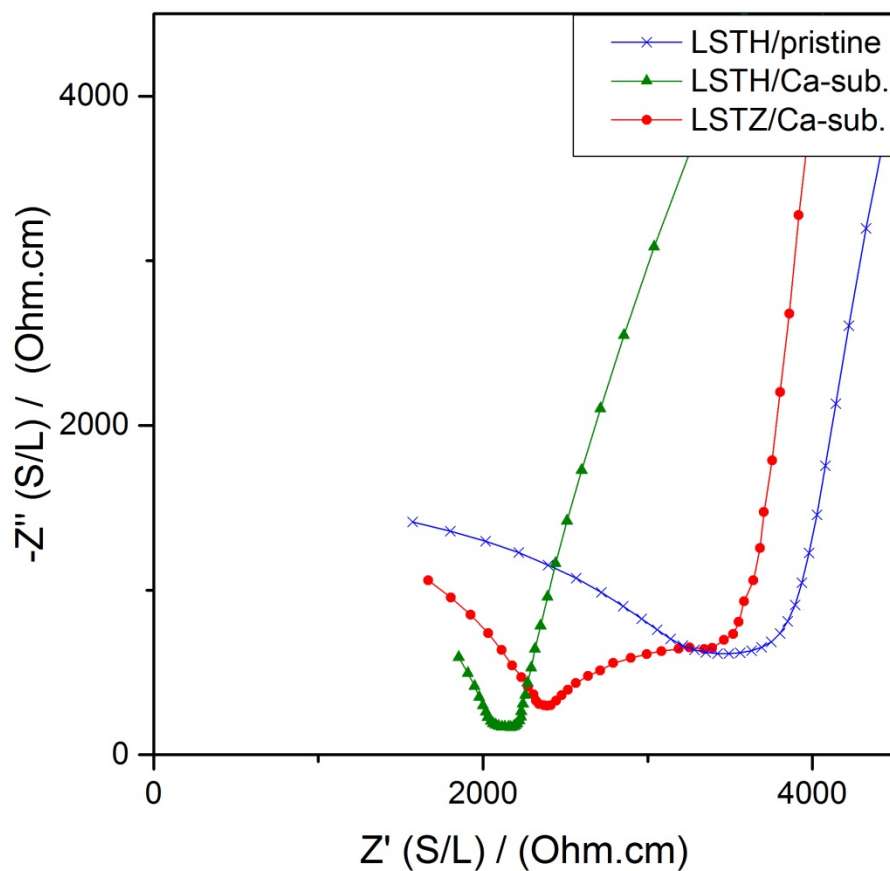


Figure 30. Normalized Nyquist plots obtained at 30°C for LSTH/pristine (blue cross), LSTH/Ca-sub (green triangle) and LSTZ/Ca-sub (red circle)

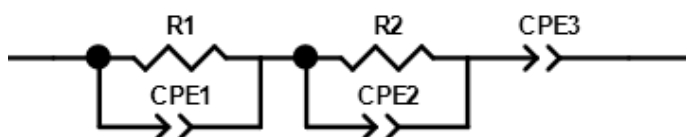


Figure 31. Equivalent circuit for impedance plot analysis

The same synthesis method was used for LSTH/pristine and Ca-sub compositions (LSTZ/Ca-sub and LSTH/Ca-sub) in the present study. The properties of these last two samples surpassed both that of LSTH/pristine and previously reported LSTZ. The main



improvement in conductivity at 30°C was observed for the grain-boundary in LSTH/Ca-sub, which is over 3 times higher than in our LSTH/pristine. The bulk conductivity at 30°C was almost 2.5 times higher in LSTH/Ca-sub than in the pristine compound. Calcium-substitution in LSTZ resulted in bulk conductivity 1.5 times higher at 30°C than the value previously reported by Kimura *et al.*<sup>31</sup>. These results demonstrate the expected effect of Ca substitution in LSTZ and LSTH compositions with an increase of the bulk conductivity. However, the large improvement of the grain boundary conductivity for LSTH/Ca-sub (and also LSTZ/Ca-sub) was not expected and it is correlated with the presence of the observed Li-Ca-Sr-O phase observed by HRTEM. This observation confirms again that the optimization of the compositions of both the main phase and the grain-boundary phase is a major factor for tuning ionic conductivity, as discussed previously for substituted  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ <sup>35</sup>.

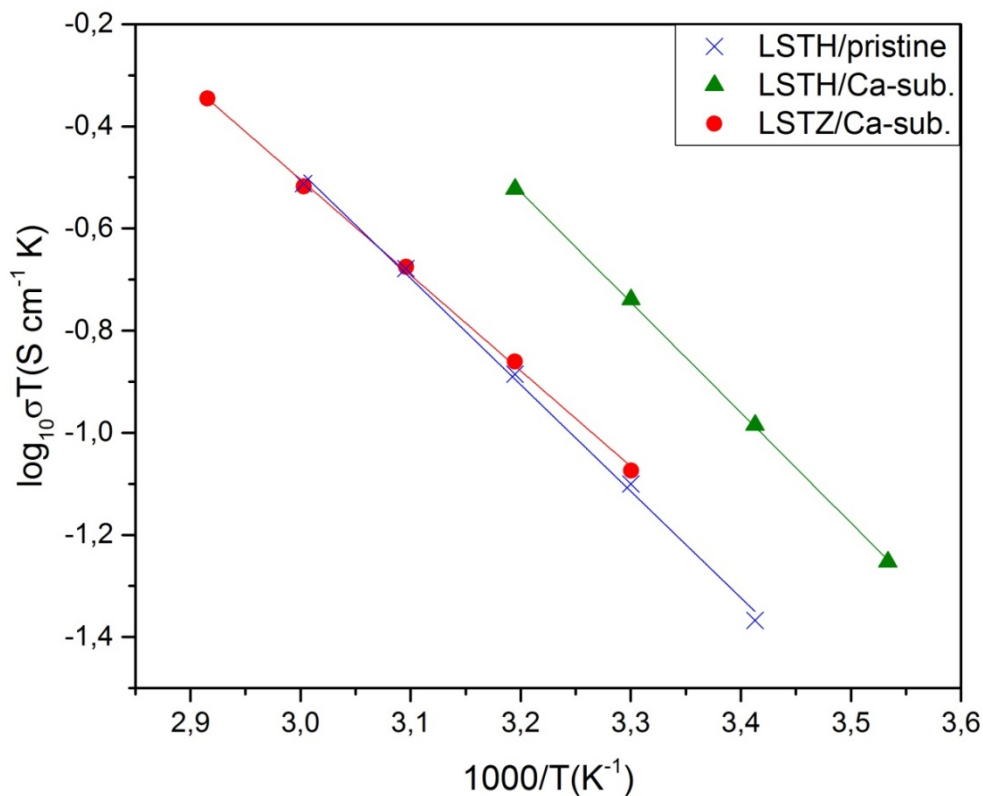


Figure 32. Arrhenius plots of the total conductivity obtained for LSTH/pristine (blue cross), LSTH/Ca-sub (green triangle) and LSTZ/Ca-sub (red ball)

Tableau IX. Li-ion conductivities at 30°C and activation energies for the pristine

LSTH and Ca-sub LSTZ and LSTH electrolytes. LSTZ data were reproduced from <sup>31</sup> with permission from Elsevier. *The grain boundary conductivities were obtained using the geometrical parameters of each pellet.*

Sample name	$\sigma_b$ ( $10^{-4}$ S/cm)	$\sigma_{gb}$ ( $10^{-4}$ S/cm)	$\sigma_{total}$ ( $10^{-4}$ S/cm)	$E_a$ (eV)
<i>LSTZ at 27°C</i>	2.8	7.0	2.0	0.37
LSTZ/Ca-sub	4.2	8.2	2.8	0.37
LSTH/pristine	2.9	26	2.6	0.41
LSTH/Ca-sub	5.5	87	5.2	0.43

The activation energy for each contribution was calculated with the Arrhenius equation (27) from Figure 32 and reported in Table IX.

$$\sigma T = A \exp(-E_a/kT) \quad (27)$$

The total conductivity of LSTZ/Ca-sub shows a similar activation energy value ( $E_a = 0.37$  eV) than the previously reported one for LSTZ/pristine ( $E_a = 0.37$  eV<sup>31</sup>). LSTH/pristine and LSTH/Ca-sub also show close activation energies of respectively 0.41 eV and 0.43 eV.

Using the approach previously reported by C.R. Mariappan et al.<sup>36</sup> to calculate the specific grain boundary conductivity, we extended their calculations to estimate the thickness of our grain boundaries. Assuming that the permittivity of grains and of grain boundaries is identical (which seems consistent with the close chemical compositions of the bulk and grain boundary), the authors proposed that the ratio of grain capacitance to grain boundary capacitance is given by:  $C_g/C_{gb} = d/D$ , where  $d$  is thickness of a grain boundary, and  $D$  is diameter of a grain. Both CPE for grain and grain boundary were converted into an equivalent capacitance using the relationship  $C = (R^{1-n}Q)^{1/n}$  as proposed by J. Fleig<sup>37</sup>. Based on this formula, the capacitances for the bulk and grain boundaries of our sample are in the range of  $10^{-11}$  and  $10^{-9}$  F, which is in agreement with previously reported data for LLTO<sup>38</sup>. When applied to the impedance data of LSTH/Ca-sub at 30°C and considering our grain diameter are about 0.2 to 2  $\mu\text{m}$  based on SEM observations, this should lead to grain boundaries about 1 to 10 nm in thickness. This is in relative good agreement when compared to the two HRTEM images shown in Fig. 28a and 29b, in which the thickness is about 5 nm and 20 nm, respectively. Using the Brick Layer Model (BLM), the specific grain boundary conductivity can then be expressed by Equation 28.

$$\sigma_{gb} = \frac{1}{R_2} \frac{L}{S} \frac{d}{D} \quad (28)$$

Assuming d/D ratio equals to 0.005, this lead to estimate the specific grain boundary conductivity in the LSTH/Ca-sub sample to be  $4.35 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ , which is 1-order of magnitude below that of the bulk conductivity.

Despite a lower bulk conductivity than garnet LLZO, the grain boundary properties of LSTH/Ca-sub materials allow to get a total conductivity close to the one obtained for a LLZO pellet ( $3.8 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  at  $25^\circ\text{C}$ )<sup>39</sup>. This clearly reflects the equivalent importance of a thorough control of the grain boundary properties in comparison to bulk properties for solid electrolytes.

To assess the electronic conduction of LSTH/Ca-sub, a potentiostatic polarization measurement was conducted on an Au-sputtered pellet (Figure 33). From the geometrical factors of the pellet, applied DC voltage of 4V and the steady-state current of  $0.419 \mu\text{A}$ , the electronic conductivity was evaluated to be 4 orders of magnitude inferior to the Li-ion conductivity, at  $1.29 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ . Therefore, LSTH/Ca-sub is mainly an ionic conductor, and the conductivity evaluated from impedance measurements can be solely attributed to Li-ion movement.

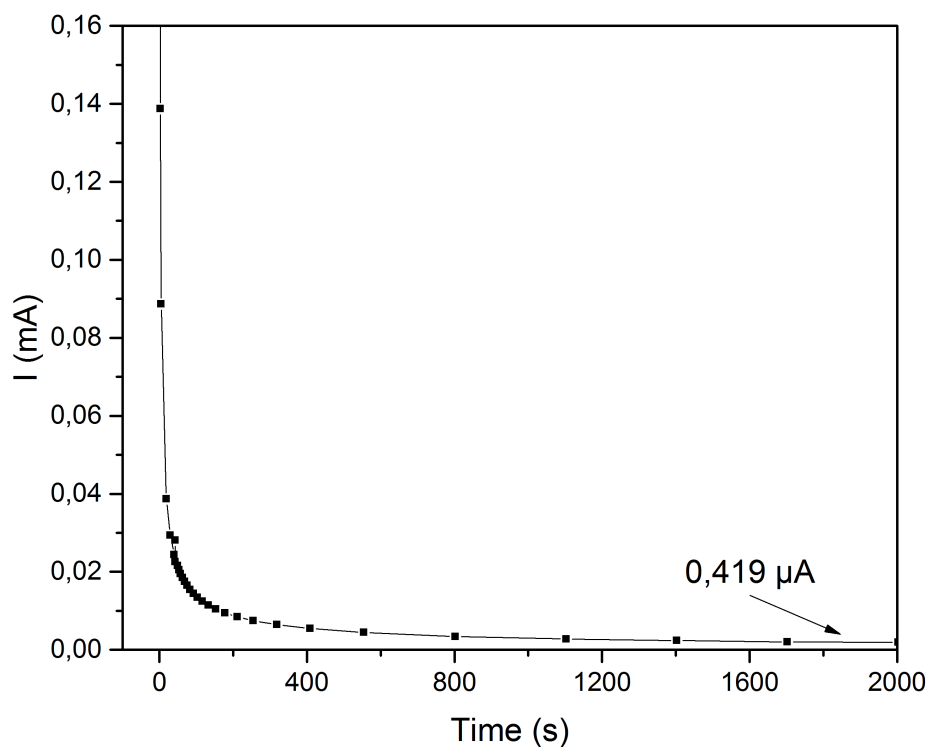


Figure 33. Potentiostatic polarization of LSTH/Ca-sub at 4V obtained at 30°C

#### 4. CONCLUSION

Calcium substitution and doping of pristine LSTZ and LSTH solid-state electrolytes was carried out with a conventional solid-state reaction procedure. The particular novel compositions presented here,  $\text{Li}_{0,375}\text{Sr}_{0,433}\text{Ca}_{0,02}\text{Ta}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_3$  and  $\text{Li}_{0,375}\text{Sr}_{0,433}\text{Ca}_{0,02}\text{Ta}_{0,75}\text{Hf}_{0,25}\text{O}_3$ , showed a lattice parameter of 3.986 Å and 3.985 Å and high relative compactness after sintering at 1300°C. EDX and EELS measurements showed that calcium substitution and doping is uniform in the grains, but also promoted the formation of atomic cluster containing Li-Sr-Ca-O at the grain boundary. LSTH/Ca-sub yielded to a total Li-ion conductivity 2 times higher than the pristine LSTH synthesized with the same

procedure. The Ca-substituted perovskites were developed via an experimental route and they should be further optimized by computational simulations, which should also help understanding the influence of calcium on Li mobility. The total conductivity of LSTH/Ca-sub competes with other garnet compositions; efforts should however be made to replace Tantalum, which limits its use at low potential.

## AUTHOR INFORMATION

### **Corresponding Author**

\*E-mail: [mickael.dolle@umontreal.ca](mailto:mickael.dolle@umontreal.ca) (M.D.)

### ORCID

Mickaël Dollé: 0000-0002-8887-6730

### **Author Contributions**

The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

### **Funding Sources**

L.G. and M.D. acknowledge the financial support from Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) for their Discovery grant.

### **Notes**

The authors declare no competing financial interest.

## ACKNOWLEDGMENT

Dr. David Lepage is acknowledged for his valuable comments, which helped us to improve the manuscript. Electron microscopy study was performed at ORNL's Center for Nanophase Materials Sciences, which is a DOE Office of Science User Facility.

## REFERENCES

1. Zubi, G.; Dufo-Lopez, R.; Carvalho, M.; Pasaoglu, G., The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2018**, *89*, 292-308.
2. Meesala, Y.; Jena, A.; Chang, H.; Liu, R. S., Recent Advancements in Li-Ion Conductors for All-Solid-State Li-Ion Batteries. *Acs Energy Letters* **2017**, *2* (12), 2734-2751.
3. Fan, L.; Wei, S. Y.; Li, S. Y.; Li, Q.; Lu, Y. Y., Recent Progress of the Solid-State Electrolytes for High-Energy Metal-Based Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8* (11).
4. Vlad, A.; Singh, N.; Galande, C.; Ajayan, P. M., Design Considerations for Unconventional Electrochemical Energy Storage Architectures. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5* (19).
5. Sun, C. W.; Liu, J.; Gong, Y. D.; Wilkinson, D. P.; Zhang, J. J., Recent advances in all-solid-state rechargeable lithium batteries. *Nano Energy* **2017**, *33*, 363-386.
6. Goodenough, J. B.; Singh, P., Review-Solid Electrolytes in Rechargeable Electrochemical Cells. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162* (14), A2387-A2392.
7. Li, J. C.; Ma, C.; Chi, M. F.; Liang, C. D.; Dudney, N. J., Solid Electrolyte: the Key for High-Voltage Lithium Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5* (4).
8. Hayashi, A.; Muramatsu, H.; Ohtomo, T.; Hama, S.; Tatsumisago, M., Improvement of chemical stability of  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  glass electrolytes by adding  $\text{M}_x\text{O}_y$  ( $\text{M} = \text{Fe}$ ,  $\text{Zn}$ , and  $\text{Bi}$ ) nanoparticles. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (21), 6320-6326.
9. Lu, P. H.; Ding, F.; Xu, Z. B.; Liu, J. Q.; Liu, X. J.; Xu, Q., Study on  $(100-x)(70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5)-x\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  glass-ceramic electrolyte for all-solid-state lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **2017**, *356*, 163-171.
10. Takada, K., Progress and prospective of solid-state lithium batteries. *Acta Mater.* **2013**, *61* (3), 759-770.
11. Kobayashi, Y.; Takeuchi, T.; Tabuchi, M.; Ado, K.; Kageyama, H., Densification of  $\text{LiTi}(\text{PO}_4)_3$ -based solid electrolytes by spark-plasma-sintering. *J. Power Sources* **1999**, *81*, 853-858.



12. Best, A. S.; Forsyth, M.; MacFarlane, D. R., Stoichiometric changes in lithium conducting materials based on  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ : impedance, X-ray and NMR studies. *Solid State Ionics* **2000**, *136*, 339-344.
13. Stramare, S.; Thangadurai, V.; Weppner, W., Lithium lanthanum titanates: A review. *Chem. Mater.* **2003**, *15* (21), 3974-3990.
14. Wachter-Welzl, A.; Kirowitz, J.; Wagner, R.; Smetaczek, S.; Brunauer, G. C.; Bonta, M.; Rettenwander, D.; Taibl, S.; Limbeck, A.; Amthauer, G.; Fleig, J., The origin of conductivity variations in Al-stabilized  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  ceramics. *Solid State Ionics* **2018**, *319*, 203-208.
15. Rangasamy, E.; Wolfenstine, J.; Allen, J.; Sakamoto, J., The effect of 24c-site (A) cation substitution on the tetragonal-cubic phase transition in  $\text{Li}_{7-x}\text{La}_{3-x}\text{A}_x\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  garnet-based ceramic electrolyte. *J. Power Sources* **2013**, *230*, 261-266.
16. Murugan, R.; Ramakumar, S.; Janani, N., High conductive yttrium doped  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  cubic lithium garnet. *Electrochem. Commun.* **2011**, *13* (12), 1373-1375.
17. Wagner, R.; Rettenwander, D.; Redhammer, G. J.; Tippelt, G.; Sabathi, G.; Musso, M. E.; Stanje, B.; Wilkening, M.; Suard, E.; Amthauer, G., Synthesis, Crystal Structure, and Stability of Cubic  $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Bi}_x\text{O}_{12}$ . *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (23), 12211-12219.
18. Cheng, L.; Crumlin, E. J.; Chen, W.; Qiao, R. M.; Hou, H. M.; Lux, S. F.; Zorba, V.; Russo, R.; Kostecki, R.; Liu, Z.; Persson, K.; Yang, W. L.; Cabana, J.; Richardson, T.; Chen, G. Y.; Doeff, M., The origin of high electrolyte-electrode interfacial resistances in lithium cells containing garnet type solid electrolytes. *PCCP* **2014**, *16* (34), 18294-18300.
19. Duan, H. N.; Zheng, H. P.; Zhou, Y.; Xu, B. Y.; Liu, H. Z., Stability of garnet-type Li ion conductors: An overview. *Solid State Ionics* **2018**, *318*, 45-53.
20. Braga, M. H.; Ferreira, J. A.; Stockhausen, V.; Oliveira, J. E.; El-Azab, A., Novel  $\text{Li}_3\text{ClO}$  based glasses with superionic properties for lithium batteries. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (15), 5470-5480.
21. Braga, M. H.; Murchison, A. J.; Ferreira, J. A.; Singh, P.; Goodenough, J. B., Glass-amorphous alkali-ion solid electrolytes and their performance in symmetrical cells. *Energ. Environ. Sci.* **2016**, *9* (3), 948-954.
22. Bachman, J. C.; Muy, S.; Grimaud, A.; Chang, H. H.; Pour, N.; Lux, S. F.; Paschos, O.; Maglia, F.; Lupart, S.; Lamp, P.; Giordano, L.; Shao-Horn, Y., Inorganic Solid-State

Electrolytes for Lithium Batteries: Mechanisms and Properties Governing Ion Conduction. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (1), 140-162.

23. Itoh, M.; Inaguma, Y.; Jung, W. H.; Chen, L. Q.; Nakamura, T., High Lithium Ion Conductivity in the Perovskite-Type Compounds  $\text{Ln}_{1/2}\text{Li}_{1/2}\text{TiO}_3$  (Ln=La,Pr,Nd,Sm). *Solid State Ionics* **1994**, *70*, 203-207.

24. Thangadurai, V.; Weppner, W., Effect of B-Site Substitution of (Li,La)TiO<sub>3</sub> Perovskites by Di-, Tri-, Tetra- and Hexavalent Metal Ions on the Lithium Ion Conductivity. *Ionics* **2000**, *6* (1-2), 70-77.

25. Inaguma, Y.; Matsui, Y.; Shan, Y. J.; Itoh, M.; Nakamura, T., Lithium Ion Conductivity in the Perovskite-Type LiTaO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub> Solid-Solution. *Solid State Ionics* **1995**, *79*, 91-97.

26. Chen, C. H.; Xie, S.; Sperling, E.; Yang, A. S.; Henriksen, G.; Amine, K., Stable lithium-ion conducting perovskite lithium-strontium-tantalum-zirconium-oxide system. *Solid State Ionics* **2004**, *167* (3-4), 263-272.

27. Inada, R.; Kimura, K.; Kusakabe, K.; Tojo, T.; Sakurai, Y., Synthesis and lithium-ion conductivity for perovskite-type  $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16}\text{Ta}_{3/4}\text{Zr}_{1/4}\text{O}_3$  solid electrolyte by powder-bed sintering. *Solid State Ionics* **2014**, *261*, 95-99.

28. Huang, B.; Xu, B. Y.; Li, Y. T.; Zhou, W. D.; You, Y.; Zhong, S. W.; Wang, C. A.; Goodenough, J. B., Li-Ion Conduction and Stability of Perovskite  $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16}\text{Hf}_{1/4}\text{Ta}_{3/4}\text{O}_3$ . *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (23), 14552-14557.

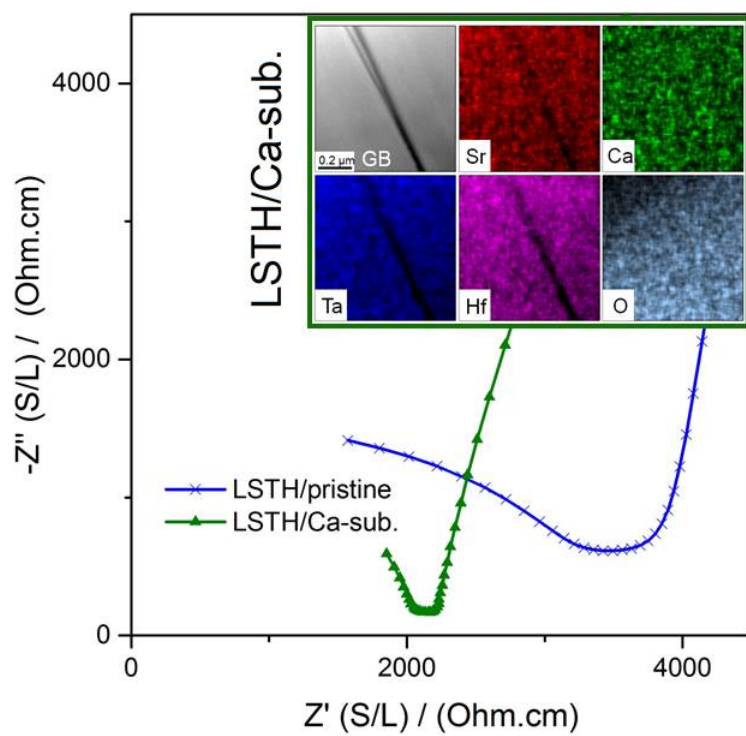
29. Roisine, T. R.-C., I. J., A Windows Tool for Powder Diffraction Analysis. In *7<sup>th</sup> European Powder Diffraction Conference*, Forum, M. S., Ed. 2000; pp 118-123.

30. Rodriguez-Carvajal, J. In *FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis. Proceedings of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the International Union of Crystallography.*, Toulouse, France, Toulouse, France, 1990; p 127.

31. Kimura, K.; Wagatsuma, K.; Tojo, T.; Inada, R.; Sakurai, Y., Effect of composition on lithium-ion conductivity for perovskite-type lithium strontium tantalum zirconium-oxide solid electrolytes. *Ceram. Int.* **2016**, *42* (4), 5546-5552.

32. Brant, W. R.; Schmid, S.; Kuhn, A.; Hester, J.; Avdeev, M.; Sale, M.; Gu, Q. F., Rapid Lithium Insertion and Location of Mobile Lithium in the Defect Perovskite  $\text{Li}_{0.18}\text{Sr}_{0.66}\text{Ti}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ . *ChemPhysChem* **2012**, *13* (9), 2293-2296.
33. Shannon, R. D., Revised Effective Ionic-Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Cryst. A* **1976**, *32* (Sep1), 751-767.
34. Twente/WisseQ, U. o. *Equivalent circuit for Windows*, 1.2; 1985-2011.
35. Samiee, M.; Radhakrishnan, B.; Rice, Z.; Deng, Z.; Meng, Y. S.; Ong, S. P.; Luo, J., Divalent-doped  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  sodium superionic conductor: Improving the ionic conductivity via simultaneously optimizing the phase and chemistry of the primary and secondary phases. *J. Power Sources* **2017**, *347*, 229-237.
36. Mariappan, C. R.; Yada, C.; Rosciano, F.; Roling, B., Correlation between microstructural properties and ionic conductivity of  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  ceramics. *J. Power Sources* **2011**, *196* (15), 6456-6464.
37. Fleig, J., The influence of non-ideal microstructures on the analysis of grain boundary impedances. *Solid State Ionics* **2000**, *131* (1-2), 117-127.
38. Wu, J. F.; Guo, X., Origin of the low grain boundary conductivity in lithium ion conducting perovskites:  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{0.67-x}\text{TiO}_3$ . *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19* (8), 5880-5887.
39. Thangadurai, V.; Narayanan, S.; Pinzaru, D., Garnet-type solid-state fast Li ion conductors for Li batteries: critical review. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (13), 4714-4727.

# ABSTRACT GRAPHIC FOR TOC



## Conclusion générale et perspectives

Ce mémoire intègre donc les résultats principaux de l'étude de différents taux de substitution au calcium tentés dans  $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16}\text{Ta}_{3/4}\text{M}_{1/4}\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ ). Ces synthèses ont mené à la découverte d'une composition n'ayant jamais été auparavant rapportée,  $\text{Li}_{0,344}\text{Sr}_{0,433}\text{Ca}_{0,02}\text{Ta}_{0,75}\text{M}_{0,25}\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ ) et présentant une conductivité ionique supérieure aux électrolytes de compositions analogues. La pérovskite cubique de groupe d'espace  $\text{Pm-3m}$  présente un paramètre de maille  $a = 3.986 \text{ \AA}$  pour  $\text{M} = \text{Zr}$  et  $a = 3.985 \text{ \AA}$  pour  $\text{M} = \text{Hf}$  et des conductivités ioniques respectives de  $3.4 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  ( $E_a = 0.37 \text{ eV}$ ) et  $5.2 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  ( $E_a = 0.43 \text{ eV}$ ) à  $30^\circ\text{C}$ . Une phase secondaire a été détectée dans  $\text{Li}_{0,344}\text{Sr}_{0,433}\text{Ca}_{0,02}\text{Ta}_{0,75}\text{M}_{0,25}\text{O}_3$  par TEM couplé à EDX et EELS. L'effet de la substitution, bien que non-négligeable sur le *bulk*, est particulièrement important au joint de grains, formant une phase secondaire dont la composition doit être élucidée. Ces résultats sont d'intérêt particulièrement dans l'optique où la substitution est en très faible quantité, a un effet similaire pour deux types de cations B et n'augmente pas le coût du matériau.

Afin de comprendre l'effet de la substitution par le calcium dans la phase, des simulations en dynamique moléculaire, qui sont basées sur le principe de la théorie de la sommation des valences de liens (*bond valence sum*) ont été amorcées en collaboration avec Stefan Adams de la National University of Singapore, où j'ai eu la chance de me familiariser avec l'approche pendant 1 mois. Ces travaux serviront à comprendre la mobilité accrue des ions lithium dans l'environnement du calcium. Cette méthode pourrait aussi servir à optimiser davantage la composition, le but étant toujours d'en augmenter la conductivité ionique. Des mesures en diffraction des rayons X à haute résolution couplées à des mesures de diffusion des neutrons sont en cours afin de déterminer la structure précise de l'électrolyte au grain et au joint de grain, qui pourra ensuite être intégrée aux simulations en dynamique moléculaire.

Finalement, bien que le conducteur ionique développé n'ait pas atteint le seuil de  $1 \text{ mS/cm}$  à température ambiante, des essais de mise en forme sont actuellement en cours afin de l'évaluer comme électrolyte dans une batterie tout-solide. Le laboratoire possède un appareil

de *Spark Plasma Sintering* (SPS). Cet appareil permet de fritter en quelques minutes des poudres arrangées en monocouches ou en multicouches. Il est utilisé pour fritter simultanément les électrodes et les électrolytes pour former une batterie-tout-solide très rapidement. Cependant,  $\text{Li}_{0,344}\text{Sr}_{0,433}\text{Ca}_{0,02}\text{Ta}_{0,75}\text{M}_{0,25}\text{O}_3$  (M = Zr, Hf) présente des atomes qui admettent plusieurs états d'oxydation, particulièrement Ta, et qui auront tendance à se réduire aux températures de frittage ( $<1200^\circ\text{C}$ ) dans une matrice de graphite. Des essais avec des aides de frittage, dont le rôle est d'abaisser la température de frittage, et des aides de frittage à température ambiante sont en cours afin d'en optimiser la mise en forme.

Ultimement, il serait idéal de déterminer avec certitude le rôle du calcium dans l'augmentation de la conductivité ionique de LSTZ/Ca-sub. et LSTH/Ca-sub. Il pourrait être intéressant de remplacer le calcium en tout ou en partie par un autre cation  $2+$ , le barium, par exemple, qui présente un rayon ionique plus grand que Ca dans une coordinence 12. L'yttrium et le lanthane pourraient aussi servir de dopant dans ce type de phase, afin de possiblement diminuer le potentiel du site du lithium, et donc, d'améliorer sa mobilité ou encore d'induire des distorsions dans la maille, qui peuvent aider à réduire l'énergie d'activation des différentes phases.

